PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

ROCZNIK XIV 20 SIERPIEŃ 1930 ZESZYT 16

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

O oszczędnem bajcowaniu blach cienkich

Décapage économique des tôles

Inż. E. DWORZAK

(Nadeszło 6 czerwca 1930)

Blachy cienkie podczas fabrykacji kilkakrotnie wyżarza się i walcuje, przez co następuje utlenienie ich powierzchni. Zależnie od wysokości temperatury i czasu żarzenia, dalej od czasu działania tlenu powietrza, powstała warstwa tlenków żelaza, t. zw. zendra, może mieć rozmaitą grubość. Przed dalszą przeróbką blach jak tłoczenie, cynkowanie, cynowanie i emaljowanie, warstwa tych tlenków musi być usunięta. Usunięcie tej zendry odbywa się drogą chemiczną, a nie mechaniczną, gdyż utlenienie nie następuje jedynie na powierzchniowych kryształach tworzywa, lecz wnika również między kryształami do środka. Przez zanurzenie do kwasów rozcieńczonych oczyszcza się powierzchnię blachy od przylegającej do niej zendry. W rezultacie można otrzymać czystą, metaliczną powierzchnię, wolną zupełnie od powłoki tlenków. Proces ten nazywa się „bajcowaniem".

O tem, że jednak zendra tak łatwo w kwasach rozcieńczonych w temperaturach praktycznego bajcowania nie rozpuszcza się, mowa będzie później.

Teorja tłumaczy proces bajcowania następująco: Rozróżniamy dwie reakcje chemiczne, przebiegające bezpośrednio jedna po drugiej, mianowicie: 1) rozpuszczanie się zendry w kwasie według wzorów:

$$Fe_3O_4+4H_2SO_4=FeSO_4+Fe_2(SO_4)_3+4H_2O$$

$$\text{i } FeO+H_2SO_4=FeSO_4+H_2O$$

lub pisząc ogólnie:

$$Fe_yO_z+zH_2X=(3y-2z)\,Fe\,X+(z-y)\,Fe_2X_3+ +zH_2O.$$

2) rozpuszczaniem się metalicznego żelaza w kwasie natychmiast po odpadnięciu zendry:

$$Fe+H_2X=Fe\,X+H_2.$$

Lecz teorja ta nie odpowiada zupełnie rzeczywistości, gdyż, jak już wspomniano, a jak później jeszcze omówionem będzie, 20% H_2SO_4 rozpuszcza przy 50^0 tylko około 5% zendry, tak, że nie może być mowy o jej rozpuszczaniu się. Przeciwnie, kwas dostaje się szparami lub małemi otworami pod zendrę, i działa na metaliczne żelazo, tworząc wodór, który, nagromadzając się bańkami na metalicznej powierzchni, powoduje odłupywanie się zendry, która wtedy płatkami odpada. Przy tym procesie następuje również częściowe rozpuszczanie zendry. Zaobserwowano, że wielkość płatków odpadającej zendry nie jest jednakowa. Przy szybkiem wytwarzaniu się wodoru zendra odpada powoli i zupełnie drobnemi płatkami, podczas gdy przy wolnem powstawaniu wodoru zendra odpada po pewnym czasie raptownie i pod postacią dużych płatków. Tłumaczyć można to zjawisko tylko tem, że powoli wydzielający się wodór szuka sobie ujścia również i między blachą a zendrą, a temsamem rozluźnia związek między niemi, co przyczynia się do szybkiego odpadania warstwy zendry. Przy szybkiem wytwarzaniu się wodoru, znajduje on sobie odrazu ujście, odrywając miejscami zendrę tylko małemi kawałkami (kropkami); wtedy to właśnie zaobserwować można duże płaty czystego odbajcowanego metalu, na które działa kwas i miejsca, na których zendra jeszcze odpornie przylega. Do tego zjawiska powracam jeszcze przy omawianiu bajcowania z różnemi przyprawami

O ile więc odłupywanie zendry nie nastąpi równomiernie po całej powierzchni blachy, to odbajcowane czyli metaliczne miejsca blachy narażone są na działanie kwasu i następuje na nich słabsza lub silniejsza korozja żelaza, zależnie od czasu działania kwasu. Praktycznie, bajcowanie odbywa się w ten sposób, że blachy pozostają z góry obliczony czas (naprzykład ½ godziny) w korycie z kwasem, a ponieważ w międzyczasie nie kontroluje się stopnia odbajcowania, kwas energicznie reaguje z metalicznem żelazem, rozpuszczając je i wytwarzając równocześnie wodór, który in statu nascendi łączy się z węglem, fosforem i siarką zawartą w żelazie, oraz z arsenem z kwasu, dając trujące związki chemiczne jak AsH_3, H_2S, PH_3, dalej siarkowęglowodory jak merkaptany i t. p. Wodór jako taki jest bez zapachu i nie trujący, lecz wspomniane związki są cuchnące, bardzo szkodliwe, wobec czego zagrażają zdrowiu pracujących w bajcowniach ludzi.

Oglądając metaliczną odbajcowaną powierzchnię blachy, która, z powodu odpornego przylegania zendry, dłużej niż zwykle narażona została na korozyjne działanie kwasu, zauważyć można, że nie jest ona gładką, przeciwnie przedstawia płaszczyznę zupełnie chropowatą, jako wynik nagryzania żelaza. Rozpuszczanie się żelaza w kwasie odbywa się przy równoczesnem wytwarzaniu się wodoru, który, zabierając w formie związku chemicznego *P*, *C*, *S* i *As*, uchodzi, lecz częściowo też dyfunduje do środka tworzywa, czyniąc je kruchem i łatwo łamliwem.

Celem usunięcia tych ujemnych zjawisk podczas bajcowania blach, starano się je sparaliżować przez dodawanie do kwasu różnych preparatów. Znaną jest powszechnie rola katalizatorów, t. j. ciał chemicznych, jak n. p. gąbki platynowej, które nadzwyczajnie przyśpieszają reakcję chemiczną, nie biorąc w niej udziału i nie zmieniając się. Preparaty, względnie przyprawy, dodawane do kwasów, mają na celu działanie odwrotne do wspomnianych katalizatorów; nazwać je można więc katalizatorami negatywnemi. Najwięcej znanym takim negatywnym katalizatorem w danym wypadku jest „przyprawa do oszczędnego bajcowania V o g e l 'a". Ponieważ istnieje obecnie cały szereg różnych przypraw do bajcowania, wybrano dwie, mianowicie „V o g e l ' a" i t. zw. „Passiv", oraz sporządzono kilka namiastkowych preparatów, na podstawie zaś osiągniętych wyników zestawiono porównanie.

Celem ustalenia stopnia wpływu negatywno-katalitycznego tych przypraw, zanurzono najpierw cynk w formie blaszki w kwasie siarkowym bez i z dodatkiem przyprawy. Okazało się, że w zwykłym kwasie cynk szybko i bardzo łatwo rozpuszcza się przy energicznem tworzeniu się wodoru; ta reakcja jednak była bardzo słaba, względnie prawie ustawała z chwilą dodania jednego z wspomnianych preparatów.

Fotografja 1 przedstawia reakcję rozpuszczania się cynku po pięciu minutach w następujących roztworach:

probówka 1) 30% kwas siarkowy

„ 2) 15% „ „

„ 3) 15% „ „ z dodatkiem 5% kwasu naftalinosulfonow.

probówka 4) 15% kwas siarkowy z dodatkiem 5% „Passivu".

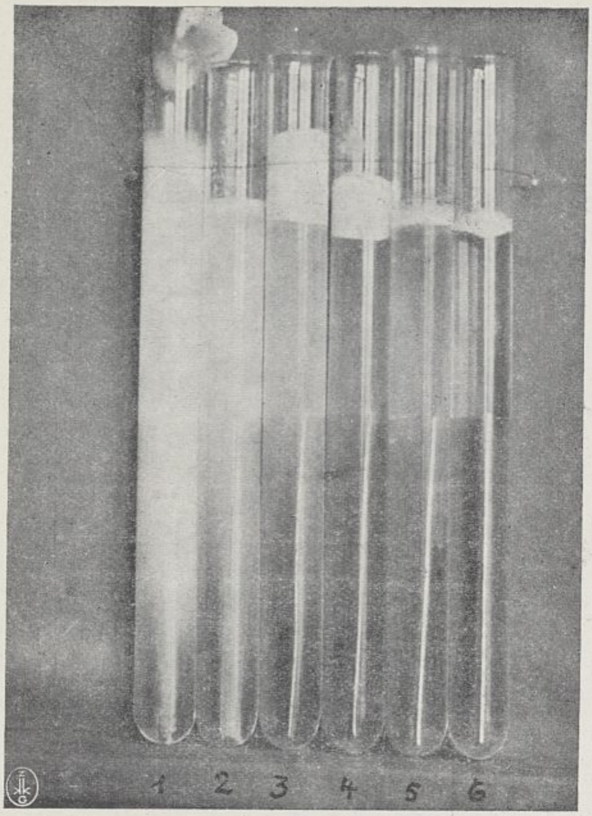
probówka 5) 15% kwas siarkowy z dodatkiem 0,5% „K".

probówka 6) 15% kwas siarkowy z dodatkiem 0,5% „Vogel".

Na fotografji widać bardzo energiczną reakcję w probówkach *1* i *2*, znacznie słabszą już w szklankach *3* i *4*, i minimalną w ostatnich probówkach *5* i *6*. Tłumaczyć to można tem, że przyprawy, dodawane do kwasów, wstrzymują znacznie rozpuszczalność cynku w kwasach.

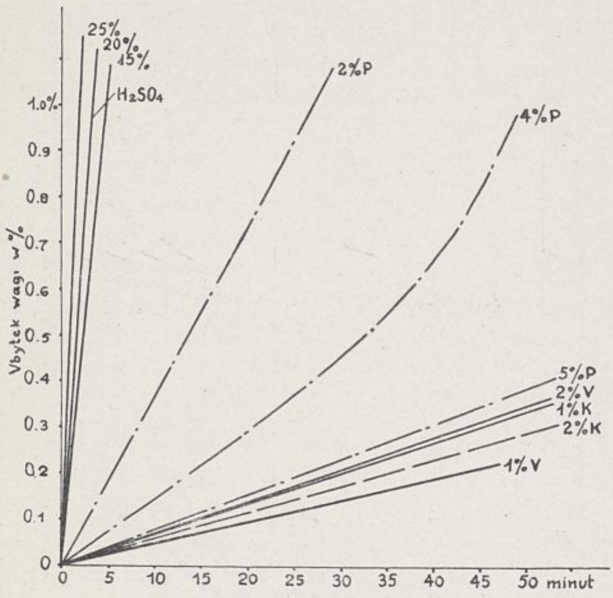
Fotografja 2 przedstawia te same blaszki po upływie 30 minut: widać, że w 30% kwasie blaszka *1* uległa już rozpuszczeniu, w następnej probówce *2* blaszka jeszcze nie jest zupełnie rozpuszczona, gdy w innych probówkach reakcja postępuje słabiej, a ilość wydzielającego się wodoru jest nieznaczna i nawet trudno ją zaobserwować.

Tablica 1 przedstawia procentową rozpuszczalność cynku w H_2SO_4 bez i z dodatkiem różnych przypraw w przeciągu 4 godzin. Temperatura wynosi 20°. W 15% H_2SO_4 blaszka cynkowa rozpuszczała się po 75 *min* w 20% H_2SO_4 już po 50 *min*, gdy w kwasie siarkowym 15% z różnemi domieszkami ubytek wagi blaszek cynkowych wynosi po upływie czterech godzin od 21 do 1,27%.



Fot. 1.

Powyższe cyfry są ujęte w formie wykresu 1, który zupełnie wyraźnie zobrazowuje różne stopnie rozpuszczalności cynku w kwasie, bez i z dodatkiem przypraw.



Wykres 1.

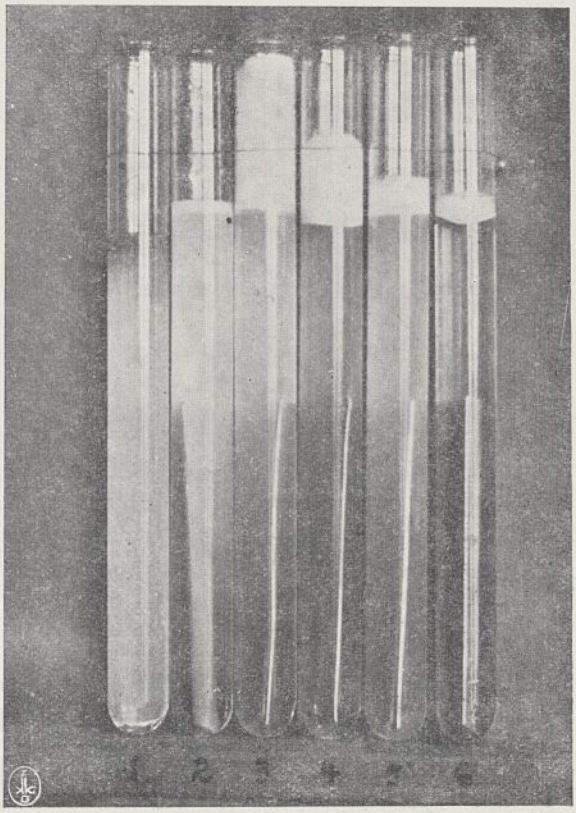
Ubytek wagi cynku w 15% kwasie siarkowym bez i z domieszką różnych przypraw.

Podobne wyniki, lecz nie tak kontrastowe, osiągnięto z blaszkami żelaznemi. O ile n. p. soda rozpuszcza się w kwasie przy bardzo energicznem wytwarzaniu się bezwodnika węglowego, to po dodaniu przyprawy zwykle bardzo energiczna reakcja słabnie do minimum.

To znaczy, że negatywno - katalityczny wpływ pewnych preparatów pochodzenia organicznego na szybkość reakcji został udowodniony. Korzystne zastosowanie tych preparatów do bajcowania blach metalowych polega na tem, że odpowiednio przygotowany kwas wytwarza, rozpuszczając pod zendrą żelazo, minimalną ilość wodoru, który z czasem rozrywa powłokę zendry i w ten sposób blachę oczyszcza, nie narażając metalu na poważniejszą korozję.

Dalsze badania w tym kierunku były już przystosowane do warunków praktycznych, czyli zostały przeprowadzone na blachach żelaznych o grubości 1*mm* w różnych temperaturach i koncentracjach, w celu znalezienia odpowiedniego optymum, przy którem bajcowanie blach odbywać się powinno w praktyce.

W szczupłej literaturze z tej dziedziny

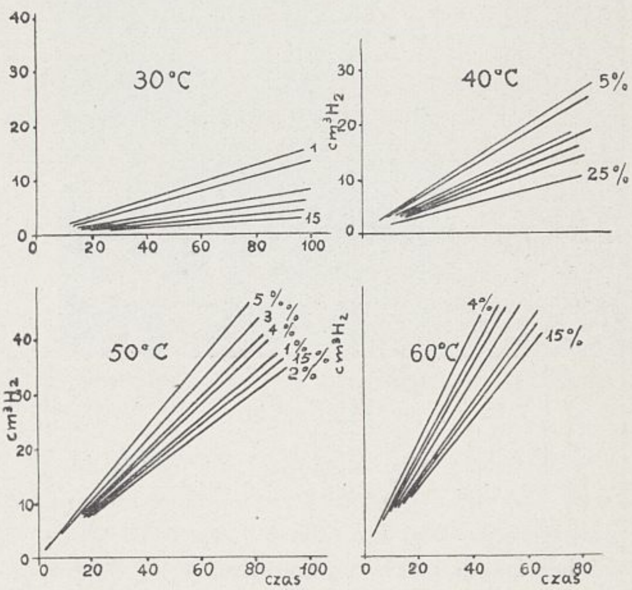


Fot. 2.

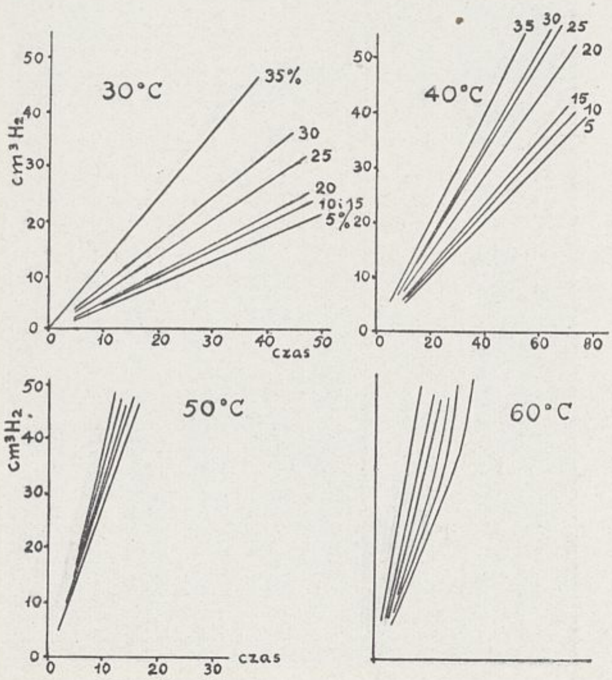
określony został stopień bajcowania przez ubytek wagi, t. j. jako różnica wagi blachy przed i po bajcowaniu. Takie określenie uważam za błędne, gdyż w tej liczbie ujęta jest waga zendry i rozpuszczanego żelaza, a więc nigdy nie może dać ona jasnego obrazu o faktycznej ilości rozpuszczanego przez kwas żelaza. Również i miareczkowanie rozpuszczonego żelaza nie doprowadzi do celu, gdyż w ogólnej ilości *Fe* występuje żelazo, rozpuszczone z blachy metalicznej, jak i z rozpuszczonej zendry. Dla tego też celem otrzymania dokładniejszych wyników mierzono ilość wydzielającego się wodoru, który powstawał przez rozpuszczanie się metalicznego żelaza w kwasie.

Bajcowano blaszki o grubości 1 *mm* i 50 cm^2 powierzchni w kwasie siarkowym o koncentracji od 5—35%. Temperatura kąpieli wynosiła od 30—60°. Zaznaczyć należy, że w warunkach normalnych bajcowanie blach trwa 20 do 30 *min*. Przedłużenie tego czasu do 90 minut miało na celu udowodnienie, w jakim stopniu szkodliwy jest dłuższy czas bajcowania ze względu na ilość rozpuszczającego się metalicznego żelaza. Praktycznie może to mieć miejsce wtedy, gdy zendra jest silnie „przypieczona" do blachy i konieczny jest dłuższy czas bajcowania celem zupełnego jej usunięcia.

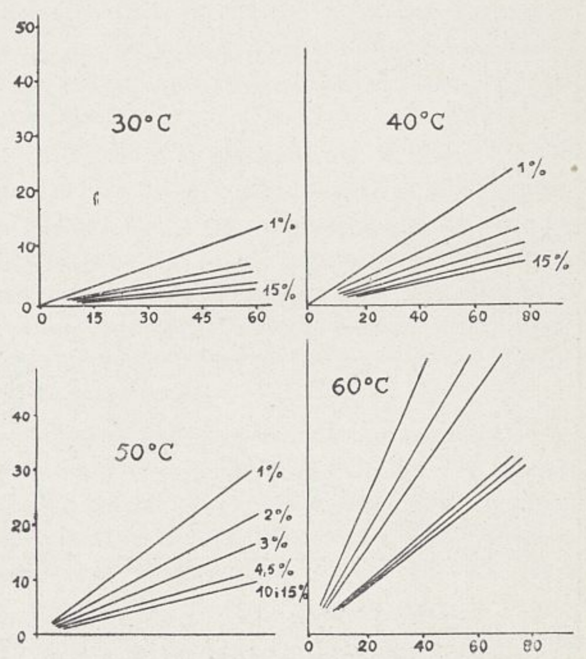
Wyniki tych badań zestawione są w tablicy 2 i wykresie 2. Widać z nich, że ilość wodoru szybko wzrasta w miarę podwyższenia temperatury kąpieli i koncentracji. Dalej, o ile przy temperaturze 30° istnieje jeszcze znaczna różnica między nagryzaniem blachy przez kwas słaby, n. p. 5%, a kwas znacznie silniejszy n. p. 35%-owy, to różnice te maleją już przy 40° i zacierają się prawie zupełnie przy 50 i 60°. Przy temperaturze 50°, prawie, że niezależnie od koncentracji kwasu, wydziela się do 1 cm^3 wodoru na 1 cm^2 blachy w przeciągu 20 *min*; to znaczy, że z 1 m^2 blachy rozpuszcza około 50 *g Fe*, a z jednej tony blachy o grubości 1 *mm*



Wykres 3.



Wykres 2.



Wykres 4.

TABLICA 1.

Strata na wadze cynku metalicznego w H_2SO_4 o różnej koncentracji i domieszką różnych przypraw.

czas w *min*	15% H_2SO_4	20% H_2SO_4	25% H_2SO_4	15% H_2SO_4							
				1% Vogel	2% Vogel	1% „K"	2% „K"	3% „K"	1% Passiv	2% Passiv	5% Passiv
30	46.7	82.5	20' = 100	0,15	0,226	0,226	0,178	0,178	0,44	1,10	0,234
60	72.1	50' = 100	—	0,275	0,401	0,330	0,288	0,373	1,24	2,08	0,383
90	75' = 100	—	—	0,425	0,551	0,600	0,511	0,701	3.01	2,84	0,595
120	—	—	—	0,700	0,701	0,807	0,645	0,961	5,22	3,36	0,744
150	—	—	—	0,825	0,833	1,04	0,823	1,245	7,56	3,71	0,914
180	—	—	—	0,995	0,942	1,425	1,068	1,530	14,96	4,10	1,042
210	—	—	—	1,227	1,05	2,025	1,448	1,900	17,76	4,28	1,234
240	—	—	—	1,30	1,27	2,565	1,80	2,28	21,10	4,48	1,43
po upływie 4 *godz* strata na wadze				1,30	1,27	2,565	1,80	2,28	21,10	4,48	1,43

TABLICA 2.

Ilość wydzielającego się wodoru przy bajcowaniu czystem H_2SO_4.

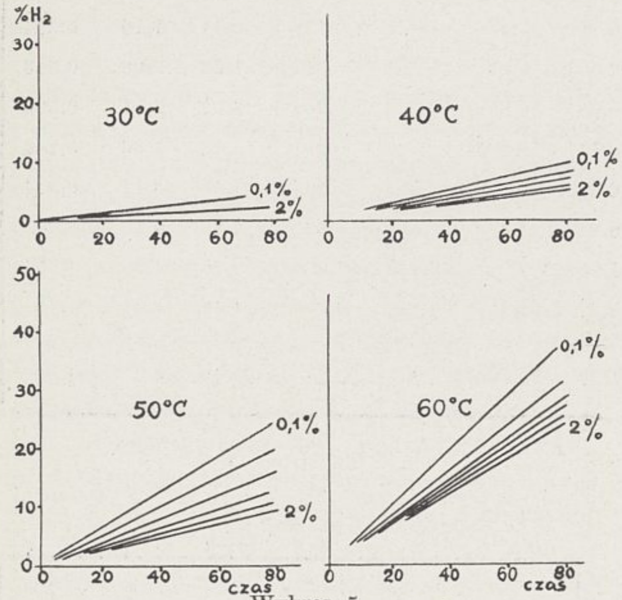
H^2SO^3		10'	20'	30'	40'	50'	60'	70'	80'	90'
przy 30°	5%	2	4	6	8	10	14	16	18	
	10%	2	4	7	9	13	16	18	20	
	15%	2	5	7	10	13	15	18	20	
	20%	2	4	8	12	14	17	20	22	
	25%	2	4	8	13	16	20	24	28	
	30%	3	5	10	15	19	24	27	33	
	35%	4	9	18	25	31	36	43	60	
przy 40°	5%	5	9	14	20	25	31	36	40	
	10%	5	10	15	22	28	33	40	45	
	15%	6	13	18	24	30	36	42	48	
	20%	8	14	22	29	35	40	48	54	
	25%	8	15	24	32	37	42	50	60	
	30%	10	20	28	35	42	50	58	70	
	35%	10	19	32	40	50	58	66	84	
przy 50°	5%	9	25	42	58	78	96	108	137	151
	10%	13	34	54	81	104	125	147	183	200
	15%	16	35	56	85	114	137	161	195	210
	20%	12	30	47	64	83	109	123	167	185
	25%	12	30	48	67	87	109	128	171	191
	30%	12	29	48	67	87	109	127	174	198
	35%	13	32	51	71	91	115	140	196	216
	40%	13	32	64	84	104	130	150	205	225
przy 60°	5%	11	23	38	58	70	94	125	143	
	10%	10	23	48	68	79	106	132	160	
	15%	12	27	58	88	109	131	173	200	
	20%	16	35	70	100	121	153	188	215	
	25%	19	43	82	110	129	168	200	230	
	30%	22	60	90	138	158	181	210	240	
	35%	27	77	102	148	180	205	235	270	

TABLICA 3.

Ilość wydzielającego się wodoru przy bajcowaniu z domieszką kwasu naftalinosulfonowego.

		10'	20'	30'	40'	50'	60'	70'	80'	90'
przy 30°	1%	2	3	4	5	6	8	10	12	14
	2%	2	3	4	5	6	7	8	10	12
	3%	1	2	3	3.5	4	4.5	5	6	7
	4%	1	2	3	3.5	4	4.5	5	6	7
	5%	1	2	3	3.5	4	4.5	5	5.5	6
	10%	—	—	1	1.5	2	2.5	3	3.5	5
	15%	—	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	5
przy 40°	1%	3	6	10	14	18	21	23	25	27
	2%	2	3	6	8	11	13	15	18	20
	3%	1	3	5	7	9	11	13	15	17
	4%	2	4	7	9	12	14	16	17	19
	5%	2	5	9	12	15	17	19	22	23
	10%	1	2	4	5	7	9	11	13	14
	15%	0.5	1	3	5	7	8	10	11	12
przy 50°	1%	9	14	18	23	28	32	36.5	39.5	43
	2%	4	11	14.5	18	21.5	24.5	28	30	32.5
	3%	4	11.5	15	19.5	24.5	29.5	35	38.5	42
	4%	2	5	12.5	18	24	29	35	40	45
	5%	1	5	17.5	23.5	30	36.5	42.5	47.5	53.5
	10%	1	3	8.5	16	24	29	33	37.5	42
	15%	1	3	6	9	16	20	28	32	—
przy 60°	1%	10	20	30	36	42	49	56	62	69
	2%	6	15	23	34	44	54	64	73	80
	3%	5	13	22	32	46	60	74	80	85
	4%	6	15	23	31	43	58	73	79	86
	5%	8	19	29	40	47	55	68	75	81
	10%	5	12	19	27	35	43	51	59	66
	15%	5	8	18	26	30	40	48	54	60

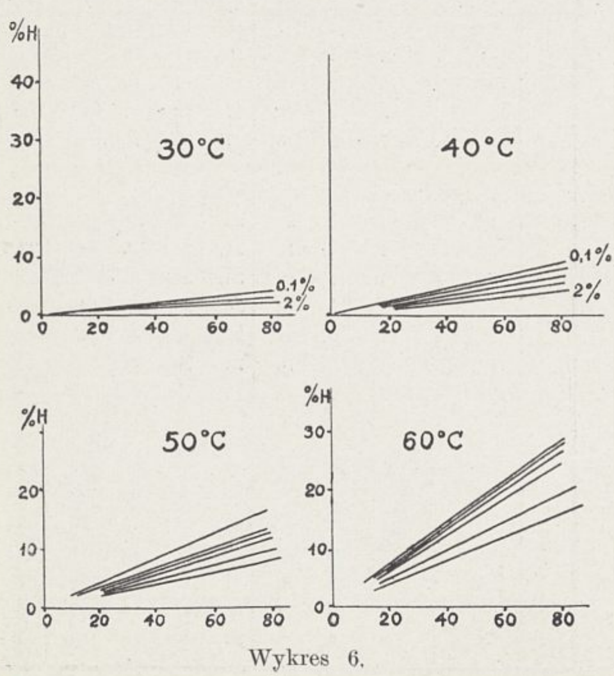
około 6,10 *kg* czyli 0,61%. Z powyższego wnioskować można, że 30°, byłoby najodpowiedniejszą temperaturą bajcowania blach w kwasie siarkowym. Czas bajcowania powinien wynosić około 15 *min*, koncentracja zaś kwasu 5—10%.



Wykres 5.

Tablica 3 i wykres 3 przedstawiają rezultaty bajcowania z domieszką kwasu naftalinosulfonowego do 15%-ego kwasu siarkowego, tablica 4 i wykres 4 z domieszką „Passiv", tablica 6 i wykres 6 z domieszką „K", wreszcie tablica 5 i wykres 5 z domieszką „Vogel".

Kwas naftalinosulfonowy otrzymano przez rozpuszczenie technicznie czystej naftaliny



Wykres 6.

w stężonym kwasie siarkowym o 66° Bé przy 70—80°. Dodawano w obliczonych ilościach, t. j. od 1—15% do 15%-ego kwasu siarkowego. Obecność tej domieszki wyraża się odrazu znacznem zmniejszeniem się ilości wodoru. O ile n. p. 15% kwas siarkowy wytwarza przy 30° w przeciągu 30 *min* 7 cm^3 wodoru, to ten sam kwas z domieszką 1% kwasu naftalinosulfonowego wytwarza 4 cm^3 a z domieszką 15% tylko 1 cm^3 wodoru. Dalej widzimy jeszcze wyraźne różnice między po szczególnemi koncentracjami i przy wyższych temperaturach, które to różnice nie zacierają się tak, jak to miało miejsce przy zwykłym kwasie siarkowym.

Podobnie działa domieszka do oszczędnego bajcowania, znana pod nazwą „Passiv", z tą różnicą tylko, że jeszcze więcej wstrzymuje rozpuszczanie się żelaza, niż kwas naftalinosulfonowy i wyraźniej występuje działanie każdej poszczególnej dawki tej domieszki.

Zupełnie inaczej, niż „Passiv" i kwas naftalinosulfonowy działają domieszki „V o g e l ' a" i „K". Przy 30° w przeciągu 40 *min* ilość wydzielającego się wodoru jest tak mała, że praktycznie biorąc jest ona równa zeru. Dopiero przy 50 i 60° wytwarza się więcej wodoru, lecz zawsze znacznie mniej, niż z domieszką „Passiv" lub kwasu naftalinosulfonowego. Podkreślić trzeba, że „Passiv" i kwas naftalinosulfonowy domieszane zostały do 15%-ego kwasu w ilości od 1 do 15%, podczas gdy domieszka „V o g e l ' a" lub „K" w ilości tylko od 0,1 do 2%, pomimo to jednak charakter negatywnokatalityczny znacznie wyraźniej występuje. Porównując wykres 5 i 6, przedstawiające ilości wodoru wydzielającego się przy 60° z kwasem z domieszką „V o g e l ' a" i „K" widzimy, że istnieje pewna różnica między niemi, mianowicie raptowny wzrost ilości wodoru po upływie 30—40 *min* przy 50°. O ile domieszka V o g e l ' a w ilości 0,1 i 0,2% po upływie 40 *min* zupełnie przestaje działać i wydzielenie się wodoru niczem nie jest hamowane, to domieszka „K" stale przeciwdziała rozpuszczaniu się żelaza, oczywiście już w słabszym stopniu aniżeli przy niższych temperaturach. To znaczy, że do bajcowania, blachy przez dłuższy czas przy 60° i wyżej nadaje się lepiej domieszka „K" niż V o g e l ' a.

Na wykresie 7 przedstawiona jest ilość wodoru i czas bajcowania do 40 *min* przy 50°

TABLICA 4.

Ilość wydzielającego się wodoru przy bajcowaniu z domieszką przyprawy „Passiv".

		10′	20′	30′	40′	50′	60′	70′	80′	90′
przy 30°	1%	1.5	3	5	6	8	10	12	14	16
	2%	0.5	2	2.5	3	5	6	7	8	9
	3%	1.0	1.5	2.0	3	4	5	6.5	7	8
	4%	1.0	1.5	2.0	3	4	5	7	8	9
	5%	0.5	1.5	2.0	3.5	5	6	7	8	9
	10%	–	0.5	1	1.5	2.0	3	4	5	6
	15%	–	–	0.5	1	1.5	2	3	4	5
przy 40°	1%	2	6.5	10	13	16.5	19.5	22	25	28
	2%	1.5	4.0	6.0	10	12	14	17.5	20	23
	3%	0.5	3.0	5.5	7	9.5	11	13	15	18
	4%	1.0	2.5	4.0	5	7.0	8.5	11.5	14	17
	5%	0.5	2.5	3.5	4.5	6.0	8.0	10	12	14
	10%	0.5	2.0	3.0	4.0	5.5	7.5	9	11	13
	15%	0.5	1.0	2.0	3.5	6.0	7.5	9	11	13
przy 50°	1%	3	16	12	16	19	22	25	28	31
	2%	1	4	7	9	11	12	13	16	22
	3%	1	4	8	10	13	16	18	20	22
	4%	1	3	6	8	10	12	14	16	18
	5%	1	3	5	8	11	12	15	17	18
	10%	1	3	5	5.5	6.5	7.0	8.5	10.0	12
	15%	1	4	5.5	6	7	8	9	10.5	11
przy 60°	1%	7	18	29	41	56	70	85	98	11.0
	2%	5	12	21	29	36	42	49	68	80
	3%	5	16	30	36	42	48	56	72	81
	4%	2	8	12	17	21	25	30	42	60
	5%	2	7	11	15	20	24	27	35	48
	10%	2	7	11	15	20	22	26	30	45
	15%	1	5	9	14	19	22	25	31	44

TABLICA 5.

Ilość wydzielającego się wodoru przy bajcowaniu z domieszką przyprawy V o g e l' a.

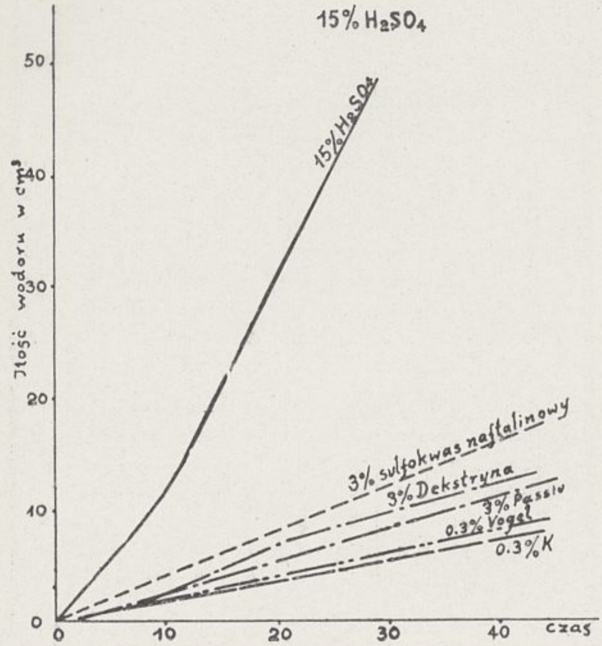
		10′	20′	30′	40′	50′	60′	70′	80′	90′
przy 30°	0.1%	–	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3	3.5	4.0
	0.2%	–	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3	3.5	4.0
	0.3%	–	–	–	0.5	1.0	1.5	2	2.5	3.5
	0.4%	–	–	–	0.5	1.0	1.5	2	2.5	3.5
	0.5%	–	–	–	0.5	1.0	1.5	2	2.5	3.0
	1.0%	–	–	–	–	0.5	0.5	1	1.5	2.5
	2.0%	–	–	–	–	0.5	0.5	1	1.5	2.5
przy 40°	0.1%	0.5	1.5	3.0	4.0	5	5.5	7	9.0	11.0
	0.2%	0.5	1.5	3.5	4.0	5.5	5.5	6.5	8.0	10.0
	0.3%	1.0	2.0	3	3.5	4	5.0	5.5	7.0	9.0
	0.4%	1.0	1.5	2.5	3.0	3.5	4.	4.5	6.0	8.5
	0.5%	0.5	1.0	2.0	2.0	2.5	3.5	4.0	5.5	7.5
	1.0%	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.5	3.5	4.5	6.5
	2.0%	0.5	1.0	2.0	2.0	3.0	3.0	4.0	4.5	5.5
przy 50°	0.1%	2	6	9	13	17	20	22	34	41
	0.2%	2	5	8	11	17	20	23	29	30
	0.3%	2	4	6	8	10	12	14	18	29
	0.4%	1	3	4	7	9	11	13	16	20
	0.5%	1	2	4	6	8	10	12	13	16
	1.0%	1	2	4	7	7	9	12	13	15
	2.0%	1	1.5	4	7	6	8	11	11	15
przy 60°	0.1%	2	5.5	7	10.5	13.5	27.0	33.0	37.0	43.0
	0.2%	2.5	5	7.5	10.5	17.0	23.0	28.0	30.0	37.0
	0.3%	2.5	4	7.0	10.0	11.0	19	22	27	32
	0.4%	2	5	7.5	0.5	11.5	19.0	22	27	30
	0.5%	2.5	5	7.0	9.0	12.0	18.0	21	28	30
	1.0%	3.0	4.5	6.5	9.5	11.2	19.0	20	24	27
	2.0%	2	5	6.5	8.0	10.0	16.0	20	25	28

TABLICA 6.

Ilość wydzielającego się wodoru przy bajcowaniu z domieszką przyprawy „*K*".

		10′	20′	30′	40′	50′	60′	70′	80′	90′
przy 30°	0.1%	–	–	–	–	0.5	1.5	2.5	3.5	4.0
	0.2%	–	–	–	–	0.5	1.0	2	3.0	3.5
	0.3%	–	–	–	–	0.5	1.0	2	3.0	3.5
	0.4%	–	–	–	–	0.5	1.0	1.5	2.5	3.0
	0.5%	–	–	–	–	0.5	1.5	2.0	2.5	3.0
	1.0%	–	–	–	–	0.5	1.5	2.5	2.5	3.0
	2.0%	–	–	–	–	0.5	1.5	2.0	2.0	2.5
przy 40°	0.1%	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	6.5	8	9	11
	0.2%	0.5	1.5	2	3.0	4.5	5.5	7	8	10
	0.3%	0.5	1.5	2	2.5	4.5	6.0	7	8	9
	0.4%	0.5	1.0	2	2.0	4.0	5	6	7	8
	0.5%	0.5	1.0	1.5	1.5	3.5	4.5	5	6	7
	1.0%	–	–	0.5	1.5	2.0	3.0	4	4.5	5.5
	2.0%	–	0.5	1.0	1.0	1.5	2.5	4	4.4	5.0
przy 50°	0.1%	1	4	6	8	10	13	15	17	22
	0.2%	1	3	4	6	7	10	12	14	18
	0.3%	1	2	4	6	8	9	11	13	16
	0.4%	1	2	4	5	7	9	10	12	15
	0.5%	1	2	4	5	7	8	11	12	15
	1.0%	1	2	3	4.5	6	7	9	10	13
	2.0%	1	1.5	2.5	4	5	6	8	9	11
przy 60°	0.1%	1.0	3.5	7	10.5	15	21	29	35	–
	0.2%	1.0	3.0	8	10	14	22	29	35	–
	0.3%	1.0	3.0	8	10	13	19	28	33	–
	0.4%	1.0	3.5	7	9	13	18	27	33	–
	0.5%	1.0	4.0	6.5	9	12	17	25	30	–
	1.0%	1.0	3.5	5	8	10.5	15	20	25	–
	2.0%	0.5	1.5	3.5	5.5	8	12	17	20	–

t. j. w temperaturze, którą najczęściej stosuje się w praktyce z zwykłym 15%-owym kwasem siarkowym i z różnemi domieszkami. Tu najwyraźniej występują różnice między poszczególnemi domieszkami, z których przyprawa Vogel'a i „K" (autora) wykazują najlepsze wyniki.



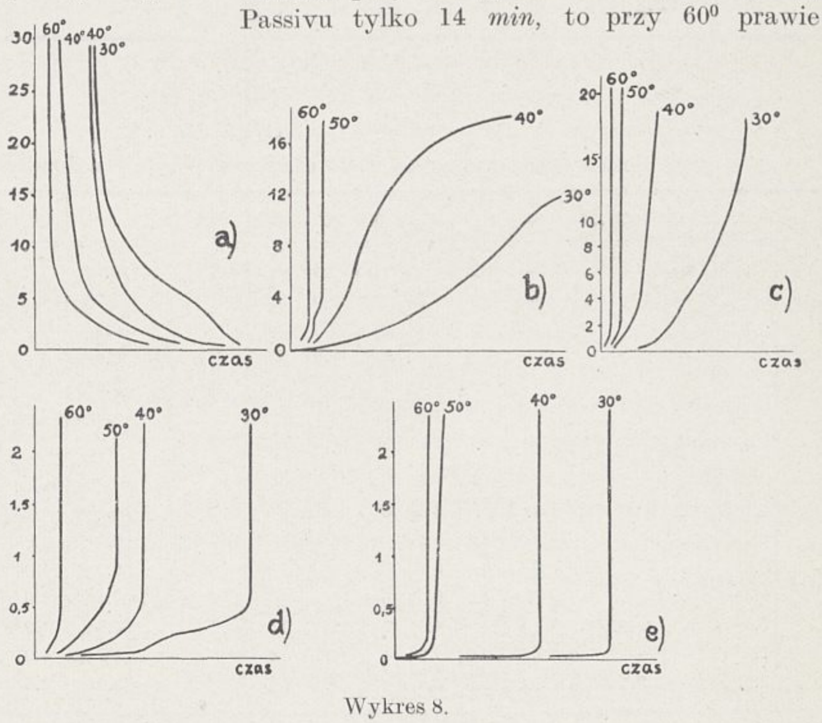
Wykres 7.

Ilości wydzielającego się wodoru w cm^3 w zależności od czasu przy 50°, oraz rodzaju domieszki do 15% HS_2O_4

Nie mniej ciekawym i dla praktycznego bajcowania blach również bardzo ważnym czynnikiem jest czas ich bajcowania. Celem określenia czasu bajcowania, zanurzono blaszki o grubości 1 *mm* o wyżej podanych wymiarach w kwasie siarkowym o koncentracji od 1 do 30%, dalej w 15% kwasie siarkowym z różną domieszką preparatów, jak kwasu naftalinosulfonowego, „Passivu", przyprawy „Vogel'a" i przyprawy „K". Bajcowanie odbywało się przy temperaturach od 30 do 60°. Uważano je za ukończone, kiedy blaszka posiadała czystą, matowo-metaliczną powierzchnię, wolną od zendry.

Wyniki tych badań zestawiono w tablicach 7, 8, 9, 10, 11 i wykresie 8 a-e. Przy bajcowaniu rozcieńczonym kwasem siarkowym bez dodatku jakiejkolwiek przyprawy zaobserwowano, co zresztą widać na wykresie 8a, że w miarę wzrostu temperatury i koncentracji można przyśpieszyć czas bajcowania. Tak n. p. dla 1% kwasu wynosi czas bajcowania 19 *min*, dla 30%-ego H_2SO_4 tylko 5½ *min* przy temperaturze 30°, przy 60° zaś dla 1%-ego kwasu 12½ *min*, dla 5%-ego H_2SO_4 tylko 3 minuty, a teraz już niezależnie od koncentracji tylko 2 minuty. Ten skrócony czas bajcowania, w zależności od temperatury i koncentracji, na pierwszy rzut oka przedstawiałby się korzystnie, praktycznie jest o tyle szkodliwy, że wydziela się ogromna ilość wodoru, co nie jest wskazanem ze względu na jego ujemny wpływ na jakość samego tworzywa, oraz na ilość rozpuszczającego się żelaza.

Wręcz inny przebieg krzywych dają rezultaty bajcowania z różnemi domieszkami w miarę wzbogacania kwasu w przymieszki jak „Passiv" i kwas naftalinosulfonowy. Czas bajcowania przedłuża się, co wyraża ich wpływ negatywno-katalityczny. Dopiero przy wyższych temperaturach (50° i 60°) wpływ ten maleje prawie niezależnie od ilości dodawanej przyprawy. O ile n. p. przy dodawaniu 10% „Passiv" do 15% kwasu siarkowego czas bajcowania przy 30° wynosi 45 *min*, a przy 1% Passivu tylko 14 *min*, to przy 60° prawie



Wykres 8.

TABLICA 7.

Czas odbejcowania. H_2SO_4 czysty.

1%	5%	10%	15%	20%	25%	30%	°
18	12	8	7	6	6	5	
20.5	17	9	7	6	7	6	30
19	15	9	8	6	6	5	
19	15	8.75	7.75	6	6	5.5	
18	8.5	7	7	6	5	3	
17	9	8	7	6	5	4	40
18	9	8	7	6	5	3	
17.5	9	8.7	7	6	5	3.5	
18	5	4	4	3	3.5	3	
16	5	4	4	3	3.0	3	50
18	5	4	4	3	3.0	2	
17.5	5	4	4	3	3	2.5	
12	3	2	2	2	2	2	
12	3	2	2	2	2	2	60
14	2	2	2	2	2	2	
12.5	3	2	2	2	2	2	

TABLICA 9.

Czas odbejcowania.
Kwas naftalinosulfonowy w 15% H_2SO_4.

1%	2%	3%	4%	5%	10%	15%	°
12	14	14	15	22	28	43	
12	14	14	14.5	19	23	40	30
11	13	14	14.5	17	20	30	
11.7	13.7	14	14.8	19	24	38	
5	7	8	8	8	10	11	
5	5	6	7	7.5	8	10	40
5	6	7	7	8	8	9	
5	6	7	7.3	8.2	8.7	10	
3	3	3.5	4	4	4	4.5	
3	3.5	4	4	4	4	4	50
3.5	3	4	4	4	4	5	
3.2	3.2	4	4	4	4	4.5	
2	2	2.5	2	2	2.5	2.5	60
2.5	2.5	2	2	2.5	2.0	3.0	
2.3	2.3	2.3	2.0	2.3	2.3	2.7	

TABLICA 8.

Czas odbejcowania. Passiv w 15% H_2SO_4.

1%	2%	3%	4%	5%	10%	15%	°
16	20	25	30	35	40—45	—	
12	18	24	28	40	45—50	—	30
14	18	26	33	42	45	—	
14	19	25	30	39	45	—	
6	7	8	12	16	20	25	
6	8	8	12	14	14	25	40
6	8	9	10	14	16	23	
6	7.4	8.2	10.7	15	17	24	
3.4	4	5	5	6	6	7	
4.0	4	5	5	5.5	6	6	50
4.5	4	4	5	5.5	6	6	
4	4	4.7	5	5.7	6	6	
3	3	3	2.5	3	3	3	60
2	2.5	3	3	3	2.5	3	
2.5	2.75	3	2.75	3	2.75	3	

TABLICA 10.

Czas odbejcowania.
Przyprawa Vogel'a w 15% H_2SO_4.

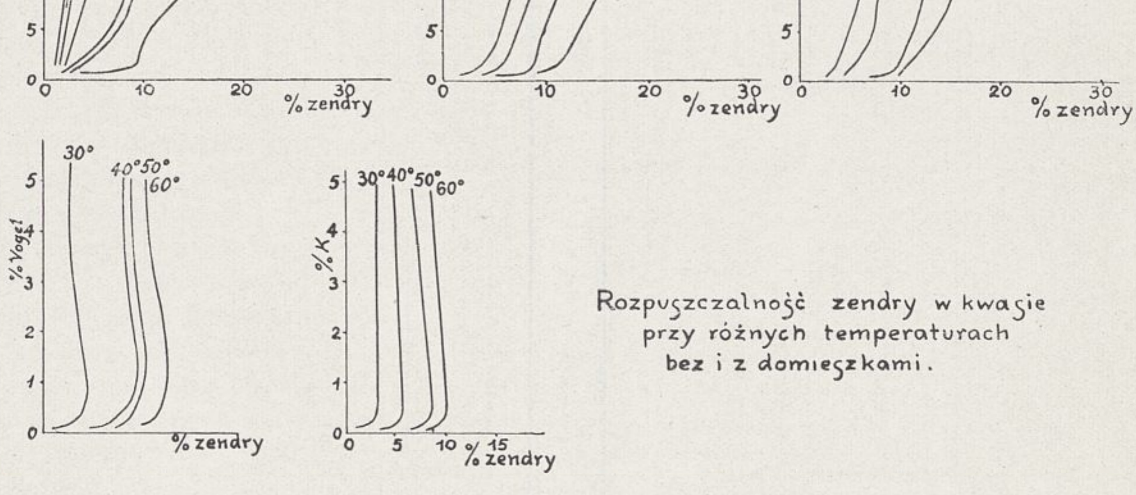
0.1%	0.2%	0.3%	0.4%	0.5%	0.1%	2%	°
13	15	18	22	23	24	22	
12	13	17	20	19	22	23	30
12	14	17	18	21	20	21	
12.5	14	17.5	20	21	22	22	
6	7	8	9	10	11	12	
6	8	8	9	10	10	11	40
5	7	8	9	10	10.5	11	
5.75	7.5	8	9	10	10.5	11.5	
4	4	5	6	8	10	10	
4.5	5	5	5	6	7	9	50
4	4.5	5	4.5	7	9	7	
4.5	4.5	5	5	7	8	8	
1.75	2.5	2	2.5	2	2.5	2.5	
1.75	2.5	2.5	2.0	2	2.5	2.5	60
1.75	2.5	2.0	2.0	2	2.5	2.5	
1.75	2.5	2.0	2.0	2.0	2.5	2.5	

żadnej różnicy w czasie bajcowania skonstatować nie można, gdyż przy dodatku 1% Passivu czas bajcowania wynosi 2½ *min*, a przy 15% Passivu 3 *min*.

Przyprawa V o g e l 'a działa podobnie, lecz z wykresu 8 d widać, że domieszka powyżej 1% przy 30⁰, a powyżej 0,2% przy 60⁰ traci o tyle swój wpływ, że nadmiar przyprawy już nie przyśpiesza procesu bajcowania. Jeszcze wyraźniej powyższe zjawisko występuje przy przyprawie „K", gdzie czas bajcowania, niezależnie od ilości domieszanej przyprawy jest niezmieniony; krzywa przebiega prawie od samego początku w kierunku pionowym, to znaczy, że wystarczy najzupełniej domieszka 0,1 wzgl. 0,2% przyprawy „V o g e l 'a" lub „K" do 15% kwasu siarkowego, ażeby w stosunkowo krótkim czasie, przy 40⁰ tylko w 8 do 14 *min*, blachę odbajcować, a ponieważ ilość wydzielającego się wodoru stanowi, praktycznie biorąc, zero, charakteryzuje się tem dobroć odnośnej przyprawy.

Dalej zaobserwowano, że zendra różnie odpada, co jest również bardzo ważnem, uwzględniając czas bajcowania. O ile naprzykład w kwasie siarkowym o różnej koncentracji zendra odpada stosunkowo powoli i w formie drobnych kawałeczków (kropkami), to przy dodaniu przyprawy „Passiv" i kwasu naftalinosulfonowego wielkość odpadającej zendry się zwiększa. W obecności przyprawy „V o g e l 'a" i „K" nie można zaobserwować początkowo żadnej reakcji lub zjawiska odpadania zendry, a dopiero po upływie kilku minut momentalnie cała powłoka zendry odpada i tem samem proces bajcowania uważać można za ukończony. To zjawisko raptownego odpadania zendry uważać można za zaletę specjalnych przypraw do bajcowania i tłumaczyć można jedynie bardzo wolnem wydzielaniem się wodoru, który powoduje odpadanie zendry dużemi płatkami.

Celem ustalenia zdolności rozpuszczania się zendry w kwasie rozcieńczonym, bez i z domieszką przypraw, pozostawiono dokładnie odważoną ilość zendry w wspomnianych roztworach przez jedną godzinę, poczem ustalono ilość rozpuszczonej zendry. Temperatura wynosiła od 20⁰ do 80⁰. Wyniki tych badań zestawione są w tablicy 12 i wykresie 9. Widać, że rozpuszczalność zendry w rozcieńczonym kwasie, bez i z domieszką przyprawy, jest mała i waha się przy 50⁰ między 5,5% do 21%. Maksymalny stopień rozpuszczalności osiągnięto 25% kwasem siarkowym przy 80⁰; w przeciągu jednej godziny rozpuściło się 29% zendry. Biorąc pod uwagę, że bajcowanie odbywa się pół godziny, to faktyczna rozpuszczalność



Wykres 9.

TABLICA 11.
Czas odbejcowania.
Przyprawa „K" w 15% H_2SO_4.

0.1 %	0.2 %	0.3 %	0.4 %	0.5 %	1 %	0.2 %	°
20	20	21	21	20	20	21	30
21	21	20	20	21	21	20	
20	21	21	20	20	21	20	
20.5	21	21	20.5	20.5	21	20.5	
14	14	14	14	14	14	14	40
14	14	14	14	14	14	14	
14	14	14	14	14	14	14	
14	14	14	14	14	14	14	
3.5	3.5	3	4	4.5	5	5	50
3.5	3.5	3.5	3.5	4.0	4.5	4.5	
3.5	3.5	3.5	3.5	4.0	4.0	5	
3.5	3.5	3.5	3.5	4.0	4.5	4.5	
3.5	3.5	3.5	3.5	3.0	3.5	3.0	60
3.5	3.5	3.5	3.0	3.5	3.0	3.5	
3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.0	3.5	
3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.0	3.5	

TABLICA 12.
Rozpuszczalność zendry..

H_2SO_4	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
2 %	1.34	1.16	1.34	2.19	2.86	3.37	9.36
5 %	1.69	1.69	2.01	2.51	3.89	6.25	10.46
10 %	2.07	2.01	2.36	3.56	8.10	9.62	15.06
15 %	3.03	2.70	3.21	4.73	8.10	13.17	19.76
20 %	3.37	3.72	4.22	5.40	9.80	18.07	25.84
25 %	4.04	4.04	4.39	8.10	14.35	22.46	29.05

kwas naftalinosulfonowy	30°	40°	50°	60°
1 %	4.17	5.30	8.23	10.85
2 %	4.63	5.72	9.00	14.35
3 %	5.43	5.90	9.65	14.50
4 %	5.33	6.05	9.00	14.80
5 %	5.60	6.90	10.00	15.60
10 %	7.00	8.43	11.93	17.10
15 %	8.70	10.45	13.40	18.93
20 %	10.47	12.72	15.88	22.25
25 %	12.63	14.65	18.50	24.15
30 %	16.30	16.30	21.35	26.30

„Passiv"	30°	40°	50°	60°
1 %	4.35	6.30	10.58	11.0
2 %	4.43	6.70	10.63	12.1
3 %	4.20	7.00	10.82	12.5
4 %	5.15	7.15	12.10	13.35
5 %	5.58	7.80	11.68	12.80
10 %	7.13	8.15	13.55	14.93
15 %	8.63	10.23	16.45	18.75
20 %	8.45	11.00	16.20	18.15
25 %	14.50	15.00	15.18	23.60
30 %	15.25	15.80	17.80	28.25

przyprawa Vogela'	30°	40°	50°	60°
0.5 %	4.15	7.30	8.20	10.65
1.0 %	4.13	8.50	8.70	15.15
1.5 %	3.90	9.45	10.0	14.00
2.0 %	3.68	9.40	9.80	12.35
2.5 %	3.25	8.50	9.00	11.85
3.0 %	3.43	8.63	8.70	14.20
3.5 %	2.38	9.20	8.50	12.60
4.0 %	2.48	8.50	8.60	11.78
4.5 %	2.43	8.55	8.50	11.73
5.0 %	2.65	8.15	8.40	10.58

przyprawa „K"	30°	40°	50°	60°
0.5 %	2.80	6.50	8.00	10.00
1.0 %	2.78	6.00	7.73	9.63
1.5 %	2.76	6.10	7.50	9.50
2.0 %	2.75	5.80	6.90	9.38
2.5 %	2.78	5.70	6.75	9.45
3.0 %	3.00	5.30	6.63	9.50
3.5 %	2.60	5.00	6.55	9.00
4.0 %	2.43	4.90	6.57	8.65
4.5 %	2.80	4.70	6.50	8.70
5.0 %	3.00	4.80	6.45	8.85
10.0 %	3.00	4.60	5.90	7.50
15.0 %	3.00	4.20	5.55	8.03
20.0 %	2.48	3.50	5.70	8.27
25.0 %	–	–	6.50	–

zendry jest minimalna i zważywszy jeszcze, że odpadająca zendra pokrywa zwykle grubą, zbitą warstwą dno koryta, do którego dostęp kwasu jest utrudniony, można powiedzieć, że praktycznie biorąc rozpuszczalność zendry w kwasie jest znikoma i główna reakcja odbywa się między metalicznem żelazem, a kwasem. Z tego też powodu odpada najzupełniej jedna z teoryj bajcowania, która twierdzi, że zendra, przylegająca do blachy rozpuszcza się w kwasie i dopiero po rozpuszczeniu się zendry następuje nagryzanie żelaza.

Z tablicy 12 widać dalej, że w tym wypadku nie można ogólnie mówić o negatywno-katalitycznym wpływie różnych przypraw. O ile zwykły kwas siarkowy rozpuszcza najmniejszą ilość zendry, to obecność różnych przypraw zwiększa zdolność rozpuszczania się zendry w kwasie. Rozpuszczalność jest największa w obecności kwasu naftalinosulfonowego i Passivu, mniejsza przy przyprawie „V o g e l ' a" i jeszcze mniejsza przy przyprawie „K", chociaż jeszcze większa, niż w czystym, rozcieńczonym kwasie siarkowym. Widocznie, wpływ negatywno-katalityczny wspomnianych przypraw odnosi się do rozpuszczalności metalu w kwasach względnie do takich reakcyj, które związane są z wydzielaniem się wodoru, a nie do tlenków metali, jak to z powyższego wynika.

W związku z ilością wydzielającego się wodoru, oraz z rozpuszczalnością zendry w kwasie jest stopień aktywności kwasu. W tym celu bajcowano blachy przy 50^0, notując równocześnie czas bajcowania dopóty, dopóki kwas nie przestał działać, a bajcowanie prawie ustało. Blachy były tej samej wielkości i tej samej wagi, również ilość kwasu była w wszystkich czterech wypadkach ta sama, tak że osiągnięte rezultaty można wzajemnie porównywać.

Z podanych poniżej cyfr wynika, że w pewnej ilości 15%-ego kwasu siarkowego odbajcować można 64 blachy przy temperaturze 50^0. Do 40-tu blach czas bajcowania był niezmieniony, wynosił mianowicie 4 *min.*, dopiero po tej ilości przedłużał się czas bajcowania stopniowo, lecz stale, aż przy 56-ciu blachach czas bajcowania zwiększył się prawie o 100%, t. j. 7,5 *min.* przy 60 ciu blachach o 200% i ostatniej blachy, t. j. 64-ej wcale nie można było bajcować. Z domieszką 3% „Passivu" do 15%-ego kwasu siarkowego odbajcować można było ogólnie 74 blach przy temperaturze 50^0. Czas bajcowania wynosił do 60-ciu blach 5 *min.* i przedłużał się stosunkowo szybko na 8 *min* przy 68-iu blachach, 12 *min* przy 72 blachach i 74-ą blachę odbajcowano już 48 *min*, czyli aktywność kwasu była wyczerpana.

Bajcowanie blach 15%-ym kwasem siarkowym z domieszką 0,3% przyprawy V o g e l'a wynosił z początku 4,5 *min*, po 60 ciu blachach 5 *min*, po 80 blachach 6,5 *min*, po 83 blachach 19 *min* i po 84 blachach 39 *min*, poczem bajcowanie zostało przerwane.

Najlepsze rezultaty osiągnięto z przyprawą „K", którą domieszano również w ilości 0,3% do 15%-ego kwasu siarkowego. Czas bajcowania wynosił do 50 ciu blach tylko 3½ *min*, do 70-ciu blach 5 *min*, do 85-ciu blach 6,5 *min*, do 90 ciu blach 8,5 *min* przy 97-ej blasze 13 *min* i przy 98-mej blasze 35 *min*.

Stosunek ilości odbajcowanych blach przedstawia się następująco:

15% H_2SO_4 — 64 blach, czas bajcowania ostatniej blachy 50 *min*.

15% H_2SO_4 + 3% Passiv — 74 blach, czas bajcowania ostatniej blachy 48 *min*.

15% H_2SO_4 + 0,3% Vogla — 84 blach, czas bajcowania ostatniej blachy 39 *min*.

15% H_2SO_4 + 0,3% „K" — 98 blach, czas bajcowania ostatniej blachy 35 *min*.

W pozostałym kwasie oznaczono ilość rozpuszczonego żelaza, którą przeliczono na 1 m^2 blachy, względnie na 1 *t* blach żelaznych powierzchni 1 m^2 i grubości 1 *mm*, potrącając *Fe*, które pochodzi z rozpuszczonej zendry (według tablicy 28—32)

15% H_2SO_4 rozpuszcza z 1 m^2 = 88 *g Fe*, z 1 *t* blachy 2.3%.

15%H_2SO_4 + 3% Passiv rozpuszcza z 1 m^2 = 41 *g Fe*, z 1 *t* blachy 1,06%.

15% H_2SO_4 + 0,3% V o g l a rozpuszcza z 1 m^2 = 30 *g Fe*, z 1 *t* blachy 0,78%.

15%H_2SO_4 + 0,3% „K" rozpuszcza z 1 m^2 = 20,5 *g Fe* z 1 t blachy 0,53%.

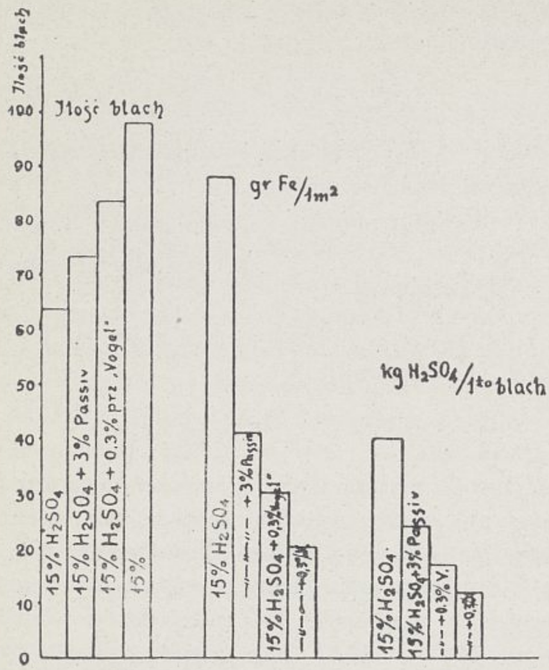
Wobec powyższego zużycie kwasu siarkowego o gęstości 60^0 Bé dla odbajcowania 1 *t* blachy o grubości 1 *mm* jest następujące:

15% H_2SO_4 bez domieszek — około 40 *kg*.

15% H_2SO_4 + 3% „Passiv" — około 23,8 *kg*.

15% H_2SO_4 + 0,3% przyprawy V o g l a —około 17,5 *kg*.

15% H_2SO_4 + 0,3% przyprawy „K" — około 12,0 *kg*.



Wykres 10.

Ilość blach o powierzchni 50 cm^2 odbejcowanych 250 cm^3 kwasu.—Ilości g Fe, rozpuszczone z 1 m^2 blachy. — Zużycie Kg H_2SO_4 do odbejcowania 1 t blachy o grubości 1 mm.

Wyniki te zestawione są w wykresie 10. Z powyższych zestawień wynika, że najbardziej niekorzystne bajcowanie blach cienkich zachodzi w zwykłym rozcieńczonym kwasem siarkowym 15%-owym, gdyż do odbajcowania 1 t blachy cienkiej o powierzchni 1 m^2 i grubości 1 mm potrzeba około 40 kg kwasu siarkowego o gęstości 60°Bé, przyczem rozpuszcza się 2,3% metalicznego żelaza. Mniej więcej o 50% mniej kwasu potrzeba, przy dodatku 3 % przyprawy „Passiv" do 15%-ego kwasu siarkowego. Wtedy też ilość rozpuszczonego metalicznego żelaza wynosi tylko 1,06%. Jeszcze korzystniejsze rezultaty osiągnięto przyprawą Vogel'a i „K", gdzie zużycie kwasu siarkowego spada na 17,5, względnie 12,0 kg na jednę tonnę, a ilość rozpuszczonego metalicznego żelaza wynosi 0,78, względnie 0,53%. Co do najkorzystniejszych warunków bajcowania pod względem temperatury oraz koncentracji, służyć mogą tablice, względnie wykresy, które zupełnie wyraźnie przedstawiają dodatnie i ujemne strony bajcowania kwasem bez i z domieszką różnych przypraw.

ZUSAMMENFASSUNG.

Für Emaillier und Tiefstanzzwecke, zum Verzinnen und Verzinken, können nur solche Bleche Verwendung finden, die von der anhaftenden Oxydschicht befreit wurden. Das Entfernen dieser Oxydschicht geschieht auf chemische Art und zwar durch das sog. „Beizen" in verdünnten Säuren. Das Beizen der Bleche beruht darauf, dass die verdünnte Säure durch die poröse und rissige Oxydschicht auf die metallische Oberfläche des Bleches gelangt, mit dem Eisen unter Wasserstoffentwicklung in Reaktion tritt und die anhaftende Oxydschicht durch den Druck der Wasserstoffbläschen abgesprengt wird. Da aber ein längeres Beizen der Bleche einen Verlust an metallischem Eisen zur Folge hat, (15%-ige H_2SO_4 löst von einer Tonne Blech ca. 2,3% auf) verwendet man sogenannte Sparbeizen, dass sind organische Präparate, welche die Reaktion zwischen Eisen und Säure negativ — katalytisch beeinflussen. Diese Wirkung wurde experimentell und ziffermässig an Zink—und Eisenblechen nachgewiesen.

Die obige Arbeit befasst sich hauptsächlich mit der vergleichmässigen Durchführung von Beizversuchen an Eisenblechen von gleichem Gewicht und derselben Oberfläche in verdünnter Schwefelsäure verschiedener Konzentration ohne und mit Zusatz verschiedener sog. Sparbeizmittel, um die günstigste Beizdauer, Beiztemperatur und Beizverlust auf Grund der gemessenen Menge entwickelten Wassestoffes zu ermitteln.

Die erhaltenen Resultate sind graphisch und tabellarisch zusammengestellt, woraus die günstigsten Beizbedingungen herausgelesen werden können.

O metodzie polarograficznej

Sur la méthode polarographique

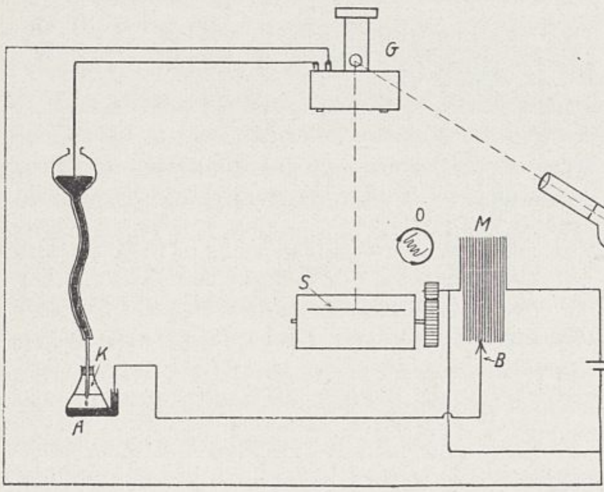
Inż. W. TRZEBIATOWSKI

Referat wygłoszony w dniu 24 lutego b. r. na XLVII posiedzeniu Lwowskiego Oddziału Polskiego Towarzystwa Chemicznego

Zakład Chemji ogólnej nieorganicznej Politechniki Lwowskiej.

Praktyka laboratoryjna stosująca do pomiarów koncentracji jonów bądź to potencjometrję lub konduktometrję, w ostatnich latach wzbogaciła się nową metodyką pomiarów, wprowadzoną przez J. Heyrovský'ego, profesora Uniwersytetu Karola w Pra-

dze[1,2]). Polega ona na badaniu przebiegu zależności napięcia od natężenia prądu podczas elektrolizowania roztworów przy pomocy kropelkowej elektrody rtęciowej. Stosowane urządzenie składa się z katody, którą stanowi stale odnawiająca się powierzchnia kropli rtęci, wypływająca z wąskiej kapilary *K* i z anody, będącej warstwą rtęci na dnie naczynia. Na końcówki obu elektrod nakłada się stopniowo z mostka obrotowego *M* (por. rys. 1) od zera wzrastającą siłę elektromotoryczną. Włączony w obwód czuły galwanometr *G* mierzy zachodzące zmiany natężenia prądu.



Rys. 1.

Rozważmy jako przykład elektrolizę $n/1$ względnie $n/10$ roztworu *Na Cl*. Przechodzący przez elektrolizer prąd o natężeniu *i amp*, powoduje według wzoru: $Me + \ominus + Hg \longrightarrow MeHg$ w myśl praw F a r a d a y'a wydzielenie na katodzie pewnej ilości sodu (*c*), amalgamującego się natychmiast z kroplą rtęci.

I. $$i = kc$$

(*k*—współczynnik proporcjonalności)

Równocześnie na anodzie przebiega reakcja: $Hg + Cl' \rightarrow HgCl + \ominus$

Potencjał anody w czasie elektrolizy nie ulega żadnej zmianie, ponieważ w zetknięciu z jonami *Cl*, anoda stanowi elektrodę drugiego rodzaju. Natomiast potencjał π katody zmienia się w myśl prawa N e r n s t'a według wzoru:

II. $$\Pi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{K\ c}{[Me^{n+}]}$$

K — współczynnik proporcjonalny do prężności roztwórczej metalu

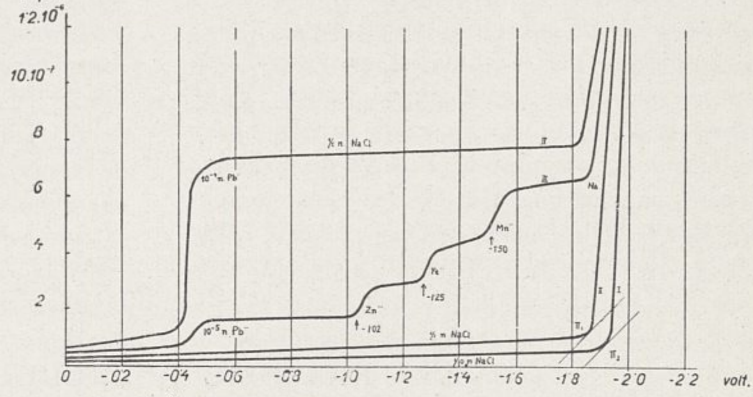
C — koncentracja wydzielonego metalu

$[Me^{n+}]$ „ „ w roztworze jonów $n+$ wart. metalu.

Podstawiając wartości na *c* z wzoru I. we wzór II. otrzymuje się:

III. $$i = k'\ e^{\frac{-nF\pi}{RT}}[Me^{n+}]$$

Równanie to wskazuje, iż krzywa zależności napięcia od natężenia prądu posiada charakter funkcji wykładniczej. Przebieg krzywych na rysunku 2 potwierdza powyższe założenia. Natężenie prądu, z początku bardzo małe, rzędu 10^{-8} — 10^{-7} *amp* (prąd szczątkowy) wzrasta gwałtownie przy osiągnięciu pewnego charakterystycznego dla danych katjonów potencjału. W roztworze *NaCl* dziesięciokrotnie rozcieńczonym, potencjał ten przesunięty jest o 56 *MV* ku bardziej ujemnym wartościom (por. rys. 2 krzywa I). Jako punkty określające położenia zgięcia krzywej przyjąć można potencjały uzyskane na osi odciętych z rzutu punktu, w którym styczna nachylona jest do tejże osi pod kątem 45°. W punktach tych π_1 i π_2, pochodne obu funkcyj są sobie równe:



Rys. 2.

IV. $$\frac{di}{d\Pi} = k'\ e^{\frac{-nF\,\Pi_1}{RT}}[Me^{n+}]_1\left(-\frac{nF}{RT}\right) =$$

$$= k'\ e^{\frac{-nF\,\Pi_2}{RT}}[Me^{n+}]_2\left(-\frac{nF}{RT}\right)$$

V. $$\Pi_1 - \Pi_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Me^{n+}]1}{[Me^{n+}]2}$$

---

[1]) Spis prac publikowanych do roku 1926 znajduje się w Bull. Soc. Chim. **41**, 1240 (1927).

[2]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. **46**, 488 i następne (1925).

Tego samego rodzaju rozumowania można przeprowadzić dla procesów oksydacyjno-redukcyjnych.

Jak z równania V wynika, wartości potencjałów Π_1 i Π_2, przy których zachodzi gwałtowny wzrost natężenia prądu, zależne są od siebie w ten sam sposób, jak w ogniwie koncentracyjnem. Dziesięciokrotne rozcieńczenie roztworu, przy odebraniu jednego ładunku elektrycznego, spowoduje przesunięcie potencjału osadzania, przy którym metale zaczynają się wydzielać w określonych już stężeniach, o 56 *MV*; 100-krotne rozcieńczenie o 112 *MV* ku bardziej ujemnym wartościom. Znając więc położenie potencjału osadzania danego metalu z roztworu normalnego (t. z. normalny potencjał osadzania) oraz ilość oddawanych nabojów *n*, można z innych wartości Π_c obliczyć każdorazowo koncentrację *c* danego jonu według wzoru:

$$\text{VI.} \quad log_{10}c = \frac{(\Pi_c - \Pi_n)\, n}{0{,}0581} \quad \text{(dla } 20^0\text{)}$$

Korzyści stąd wypływające polegają przedewszystkiem na tem, że przebieg elektrolizy przy pomocy kropelkowej elektrody prowadzonej nazwać można praktycznie odwracalnym, t. z. uważać można, że jony roztworu znajdują w się wprawdziwym stanie równowagi z elektrodami. Przyczyniają się do tego następujące fakty: 1) Anodę, o znacznej w porównaniu do katody powierzchni, uważać można jako elektrodę nie polaryzującą się, o stałym potencjale. Zmiana napięcia nakładanego na końcówki elektrod, uwidoczni się więc wyłącznie zmianą potencjału katody. 2) Stale w ruchu znajdująca się katoda powoduje uniknięcie polaryzacji koncentracyjnej. 3) Na jej odnawiającej się, o idealnej czystości powierzchni, wodór posiada maksymalne przepięcie, co umożliwia badanie koncentracji jonów takich metali, jak alkalja lub ziemie alkaliczne, z których to metali w warunkach normalnych nie można utworzyć ogniwa koncentracyjnego. 4) Stosowane małe gęstości prądu, mierzone czułym galwanometrem ($1^{mm}/_m$ = ok. 10^{-9} *amp*) przyczyniają się do odwracalności przebiegu elektrolizy.

Jak rozważania powyższe wskazują, metodyka Prof. J. Heyrovský'ego posiada szerszy wobec potencjometrji zakres działania, gdyż umożliwia badanie jonów metali, rozkładających wodę, a także metali pasywnych jak n.p. żelazo, nikiel i kobalt. Wobec konduktometrji posiada tę zaletę, iż obecność szeregu jonów obok siebie, zazwyczaj nie przeszkadza badaniu ich kolejno jawiących się potencjałów osadzania.

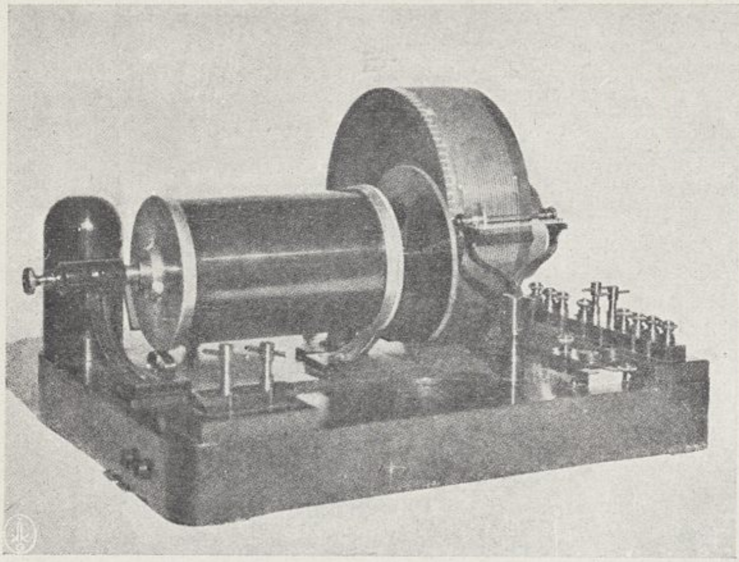
Sama technika pomiarów została w wybitny sposób ulepszona dzięki zbudowaniu przez J. Heyrovský'ego i M. Shikata aparatu[1], nazwanym przez nich polarografem[2]), (rysunek 3). Umożliwia on automatyczne rejestrowanie, na drodze fotograficznej, krzywych zależności napięcia od natężenia prądu. Konstrukcja tego przyrządu przedstawiona jest schematycznie na rys. 1. Na mostek obrotowy *M* nawinięte jest 20 zwojów drutu nikielinowego o łącznym oporze około 30 Ω połączonych z akumulatorem 2- względnie 4- woltowym. Mostek ten, obracany jednostajnie mechanizmem zegarowym lub motorkiem elektrycznym, połączony jest przekładnią z walcem, pokrytym papierem fotograficznym, a umieszczonym w okrągłej kasecie posiadającej szczelinę *S*. Podczas obrotu, przy pomocy kontaktu ślizgowego *B*, nakłada się na końcówki elektrolizera stopniowo od zera wzrastające napięcie. W obwód włączony jest galwanometr *G*. Snop światła rzucany z lampy *L*, odbiwszy się od zwierciadła galwanometru, pada na szczelinę *S*, kreśląc poprzez nią na papierze fotograficznym przebieg wartości natężenia prądu, zależnych od jednocześnie dokonujących się zmian napięcia. Po każdorazowym obrocie mostka włączany jest kontakt, zaświecający lampkę elektryczną *O*, zaznaczającą wówczas odciętą, odpowiadającą 1/20 części całkowitego napięcia akumulatora. To ostatnie mierzy się tym samym mostkiem oraz używanym galwanometrem, kompensując je w zwykły sposób ogniwem Weston'a. W ten sposób uzyskuje się polarogram. W razie obecności w roztworze jonów ulegających redukcji n. p. jonów metali, na krzywej występują, jak wspomniano, charakterystyczne zagięcia. Z wartości potencjału dla punktu przegięcia krzywej, po odjęciu potencjału anody zmierzonego przed doświadczeniem me-

---

[1]) Bull. soc. chim. **41**, 1240 (1927).

[2]) Wyrabia Dr. V. Nejedlý — Praha, Redćšovice 92.

[3]) Čas. českoslov. lékárnictva VII, č. 12 (1927) E. Varasowa. Coll. Trav. Chim. Tchécoslov. **2**, 8 (1930).



Rysunek 3.
Poslarograf, syst. Heyrovský—Shikata.

todą kompensacji względem $n/1$ elektrody kalomelowej, wyznacza się t. zw. potencjał osadzania odnośnego metalu na rtęci.

Tą drogą zmierzył Prof. H e y r o w s k ý oraz jego współpracownicy, normalne potencjały osadzania całego szeregu pierwiastków elektropozytywnych[1]). Kolejność w tym szeregu, jak widać z kilku w poniższej tabeli przytoczonych przykładów, nie pokrywa się zasadniczo z szeregiem napięciowym metali, gdyż amalgamy stanowią układy uboższe w energję swobodną, niż same metale.

Związek metalu. Roztwory 1/1 *n*	Potencjały normalne względem 1/1 *n* el. kalom.	
	osadzania	z szeregu napięciowego
$Ca^{\cdot\cdot}$	—2,047 *V*	—3,05 *V*
$Mg^{\cdot\cdot}$	—1,996 ,,	?
$K^{\cdot}$	—1,883 ,,	—2,998 ,,
$Na^{\cdot}$	—1,860 ,,	—3,208 ,,
$Rb^{\cdot}$	—1,796 ,,	—3,205 ,,
$NH_4^{\cdot}$	—1,787 ,,	
$Ba^{\cdot\cdot}$	—1,761 ,,	
$Fe^{\cdot\cdot}$	—1,115 ,,	—0,744 ,,
$H^{\cdot}$	—1,10 ,,	—
$Zn^{\cdot\cdot}$	—0,872 ,,	—1,043 ,,
$Cd^{\cdot\cdot}$	—0,453 ,,	—0,683 ,,
$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	±0,00 ,,	—
$Cu^{\cdot\cdot}$	+0,210 ,,	+0,60 ,,

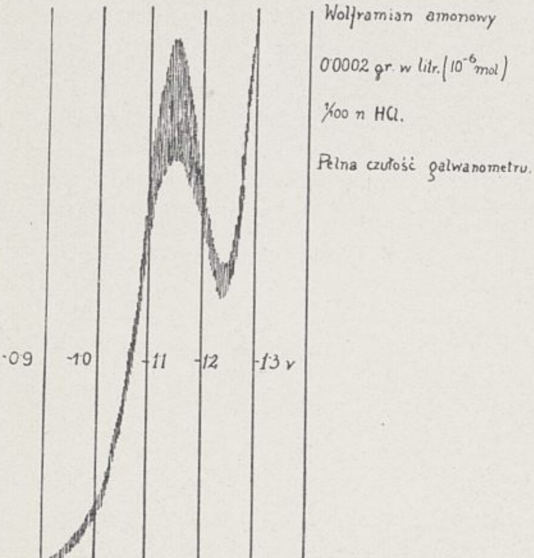
Z różnicy tych napięć wnosić można o wielkości powinowactwa danego metalu do rtęci.

[1]) E. B. S a n i g a r. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **46**, 549 (1925).

Kształt krzywych na polarogramach wykazuje, poza omawianemi dotychczas zgięciami, dwa dalsze charakterystyczne znamiona. Są to „f a l e" i m a k s y m a. „Fala" (por. rys. 2 krzywa III i IV) powstaje tylko przy małych koncentracjach danego gatunku jonów, a wysokość jej zależy pozatem od czułości galwanometru. Przyczyną jej powstawania jest to, że prąd po przekroczeniu potencjału osadzania, nie znajdując dostatecznej ilości katjonów, nie może w dalszym ciągu proporcjonalnie do zwiększającego się napięcia wzrastać. W tym wypadku natężenie prądu dochodzi tylko do pewnej wartości, określonej przez szybkość dyfundowania katjonów do katody i utrzymuje się w dalszym ciągu na tym samym poziomie, tworząc t. z. prąd dyfuzyjny. Ponowny wzrost prądu zajdzie dopiero w wypadku osiągnięcia potencjału osadzania metalu, z kolei na katodzie się osadzającego. Zjawisko to, niezmiernie charakterystyczne, pozwala na wykrycie śladów metali w roztworze. Z położenia potencjału osadzania można bowiem identyfikować metal, a z wysokości fali oceniać ogólną jego koncentrację w roztworze. Rysunek 2 przedstawia polarogramy uzyskane na roztworze 10^{-4} *n* $Pb^{\cdot\cdot}$ w *n NaCl* (dla lepszego przewodnictwa). Fala przy użyciu galwanometru o czułości 3.10^{-9} *amp* jest wysoką na 16 *cm* (krzywa IV). Roztwór 10^{-5} *n* $Pb^{\cdot\cdot}$ daje falę wysoką na 1,6 *cm* i położoną o około 30 *MV* ku bardziej ujemnym wartościom potencjału (krzywa III). Do drugiego rodzaju charakterystycznych znamion krzywych polarograficznych, zaliczyć należy maksyma. Występują one zawsze przy elektrolizowaniu roztworów zawierających wolny tlen, najczęściej atmosferyczny, a także szeregu innych redukujących się na katodzie substancyj. Prof. H e y r o v s k ý[1]) tłumaczy zjawisko jawienia się maksymów w roztworach zawierających tlen, w sposób następujący: Opadające z kapilary krople rtęci adsorbują na swej powierzchni rozpuszczony w roztworze tlen. Z chwilą, gdy zostało prze-

[1]) N. V. E m e l i a n o v a i J. H e y r o v s k ý Trans. Far. Soc. **24**, 267 (1928).

kroczone napięcie redukcji tlenu na wodę utlenioną według reakcji: $O_2 + 4\ominus \longrightarrow 2O''$ natężenie prądu wzrasta. Koncentracja tlenu w warstwie granicznej rtęć-roztwór wskutek adsorbcji jest większa, niż w roztworze, natężenie prądu wzrasta więc bardziej, niż by to odpowiadało koncentracji tlenu w reszcie roztworu (prąd adsorbcji). Z chwilą jednak, kiedy szybkość redukcji tlenu osiągnie wartość równą chyżości adsorbowania tlenu do tej powierzchni, natężenie prądu dojdzie do maksymalnej swej wartości. Przy dalszym wzroście napięcia, natężenie prądu spada, gdyż wskutek zrównania chyżości adsorbcji z chyżością redukcji, warstwa graniczna wyczerpuje się z tlenu, a o dostępie nowego tlenu decyduje jedynie szybkość jego dyfuzji do kropli rtęci. W ten sposób na krzywej polarograficznej powstaje maksymum i następne ustalenie natężenia prądu dyfuzyjnego, jak to również miało miejsce po przekroczeniu fali. Takie same maksyma otrzymuje się podczas elektrolizowania roztworów, wolnych od tlenu, lecz zawierających związki (powierzchniowo aktywne) adsorbujące się na powierzchni granicznej rtęć-roztwór i ulegające tam redukcji. Do nich należą między innymi związki *Ag*, *Mn*, *Zn*, *Ni*[1]), *U*[2]), *As*, *Mo* i *W*. (por. rysunek 4).



Rysunek 3.

Metoda polarograficzna okazała się w ręku Prof. Heyrovský'ego i jego współpracowników niezwykle żywotną. Świadczyć o tem może wielka ilość (kilkadziesiąt) prac, których tu z braku miejsca nie można podać i różnorodność przy jej pomocy rozwiązanych zadań. Z wyników tą drogą zdobytych wymienić można niektóre. I tak: Zbadana została zależność przepięcia wodoru od koncentracji jonów wodorowych, a w związku z temi badaniami Prof. J. Heyrovský postawił teorję przepięć wodorowych, według której jony $H^{\cdot}$ roztworu katalizują tworzenie się wodoru molekularnego na powierzchni katody, łącząc się z ujemnie naładowanemi atomami wodoru w myśl równania: $H^+ + H^- = H_2$. Zmierzono stałe dyssocjacji kwasowej i zasadowej szeregu worotlenków amfoterycznych jak cyny, olowiu, cynku i indu. Stwierdzono również, że nawet wodorotlenek żelazawy należy do amfoterycznych i oznaczono dla niego wartości następujących iloczynów:

$$[Fe^{\cdot\cdot}]\,[OH']^2 = 0{,}66.10^{-13}$$

$$\text{oraz } \frac{[Fe(OH)_3']}{[Fe^{\cdot\cdot}][OH']^3} = K = 7.10^{+7}$$

Znany z analizy chemicznej fakt nie strącania się wodorotlenku manganawego z roztworów zawierających sole amonowe, wytłomaczono tworzeniem związków aminowych, których stałe dysocjacji, podobnie jak dla aminów kadmu, cynku, niklu i kobaltu niejednokrotnie ustalono. Przy elektrolizie soli żelazawych stwierdzono[1]), iż wyjątkowo żelazo posiada potencjał osadzania bardziej ujemny, niż w szeregu napięciowym. Fakt ten wyjaśnia Prof. J. Heyrovský tworzeniem się nietrwałego amalgamu żelaza, bogatszego w energję swobodną, niż w chwilę później powstająca zawiesina żelaza w rtęci. Istnienie tego rodzaju amalgamu potwierdziły również badania oscylograficzne.

Do zastosowań ściśle już praktycznych zaliczyć należy użycie metody polarograficznej dla celów analizy jakościowej, a po części i ilościowej. Uzyskuje się to przez studjum, położenia odnośnej fali na polarogramie i porównuje otrzymaną wartość potencjału osadzania z wartościami podanemi przez auto-

[1]) P. Herasymenko ibid. str. 272.

[2]) B. Schrager. Coll. Trav. Chim. Tchécoslov. 1, 275 (1929).

[1]) J. Heyrovský i B. Souček Compt. Rend. **183**, 125. (1926).

rów metody (p. tabelę na str. 376). Metoda polarograficzna należy do najczulszych metod analitycznych. Przy stosowaniu galwanometru o czułości 10^{-9} do 10^{-8} *amp*, uzyskuje się, jak już wspomniano, przy koncentracji 10^{-4} *mol/l* falę wysokości 16 *cm*. Wykryć więc można z łatwością jeszcze 10^{-5} *mol/l* metalu. Przez podwyższenie temperatury, na skutek zwiększenia chyżości dyfuzji, czułość zwiększa się jeszcze bardziej. I tak V. Nejedlý[1]) wykrywa w ten sposób 10^{-7} mola *Pb* w litrze roztworu. Zaznaczyć należy, że do pomiaru zużywa się 10 — 20 cm^3 roztworu, (w pewnych wypadkach jeszcze mniej), które podczas badania nie ulegają żadnej zmianie. Czułość metody w wypadku wolframu, molibdenu i uranu przekracza nawet znacznie granice czułości analizy spektralnej. Nie wszystkie jednak jony nadają się do badań polarograficznych. Należą tu wszystkie pierwiastki wyraźnie elektroujemne, z katjonotwórczych zaś, np. cyrkon, oraz metale bardzo szlachetne jak rtęć, srebro i złoto (o bardzo pozytywnym potencjale osadzania).

W razie obecności większej ilości katjonów, otrzymuje się na polarogramie z reguły szereg fal (por. rysunek 2 krzywa III). Zdarza się jednak, że fale pierwiastków blizko siebie w szeregu Heyrovský'ego leżących, nakładają się na siebie. Dla ich rozdzielenia zdąża się do zmiany koncentracji jednego lub kilku z badanych jonów, prowadząc szereg elektroliz w roztworach kwaśnych, następnie alkalicznych, amonjakalnych lub zawierających cyjanek potasowy. Jako przykład niech posłuży wykrywanie niklu w kobalcie, oraz kobaltu w niklu. W wypadku pierwszym w roztworze obojętnym, otrzymuje się małą falę niklu, poprzedzającą falę kobaltu. Nikiel, jako bardziej szlachetny wydziela się wpierw. W ten sposób rozpoznać można 1 część niklu na 100 000 części kobaltu. Odwrotnie zanieczyszczenia kobaltu w niklu rozpoznać można w roztworze obojętnym lub kwaśnym dopiero przy stosunku 2 części *Co* na 100 cz. *Ni*. Dodając jednak cyjanku potasowego, wiąże się oba metale w kompleksy. Jon niklocyjanku dysocjuje w znaczniejszym stopniu, niż jon kobaltocyjanku; z tego powodu zachodzi więc duża przewaga jonów $Co^{\cdot\cdot}$ nad jonami $Ni^{\cdot\cdot}$ i przesunięcie potencjału osadzania niklu ku bardziej ujemnym wartościom. Na polarogramie jawi się więc fala kobaltu przed falą niklu, pozwalając na wykrycie również 1 części *Co* na 100 000 części *Ni*. Jak widać z powyższego, czułość metody polarograficznej umożliwia wykrycie składnika bardziej szlachetnego (wpierw się wydzielającego) przy stosunku jego do składnika mniej szlachetnego jak 1:100 000. Z tego to powodu można na przykład wykryć ślad baru w stroncie, lecz odwrotnie tylko 2 części *Sr* w 100 częściach *Ba*.

Polarografja znalazła dotychczas zastosowanie głównie w badaniach naukowych i to nietylko chemji nieorganicznej, lecz także w chemji organicznej, a nawet w biochemji[1]). Powoli jednak metoda ta zaczyna przenikać do pracowni przemysłowych. Stosować ją mogą zakłady przemysłu nieorganicznego (huty i zakłady elektrometalurgiczne) do badań analitycznych. K. Šandera i B. Zimmermann[2]) podają przykład ciekawego zastosowania polarografu do badań nad zanieczyszczeniami cukru rafinowanego. Metoda należy do eksperymentalnie łatwych, wymaga jednak dużej sprawności w wyciąganiu wniosków z uzyskanych polarogramów. Należy przypuszczać, że przemysł chemiczny, podobnie jak i wiele innych zdobyczy nauki, potrafi przyswoić i polarografję dla swych różnorodnych celów.

STRESZCZENIE.

Omówiono metodę analityczną Prof. J. Heyrovský'ego, polegającą na badaniu przebiegu elektrolizy, prowadzonej na kropelkowej elektrodzie rtęciowej. Do celu tego służy automatyczny aparat, nazwany polarografem. Podano niektóre zastosowania metody polarograficznej do celów tak naukowych jak i praktycznych.

RÉSUMÉ.

On a décrit une méthode analytique du Prof. J. Heyrovský, qui consiste à l'étude des électrolyses, conduites avec une électrode de gouttes à mercure; on y emploie un appareil automatique, nommé „le polarographe". On a présenté quelques applications théorêtiques et pratiques de cette méthode.

[1]) Coll. Trav. Chim. Tchécoslov. 1, 319 (1929).

[1]) Listy cukrovar. 47, 337 (1929).

[2]) S. Prát: Die polarographische Methode. Handbuch d. biol. Arbeitsmethod., herausgeb. v. Abderhalden S. 1413 (1928).

Bieżące prace ukazują się w Collection des Travaux Chimiques de Tchécoslovaquie.

Ze Sprawozdań Polskiej Akademji Umiejętności.

Extrait des comptes rendus de l'Académie des Sciences Polonaise.

Na posiedzeniu zwyczajnem Wydziału matematyczno-przyrodniczego dnia 10 lutego 1930 Czł. K. Zakrzewski przedstawiał pracę, wykonaną wspólnie z p. J. Nayderem, p. t. *O załamaniu fal elektrycznych* ($\lambda = 12$ *cm*) *w kilku elektrolitach.*

Autorowie wykonali pomiary spółczynnika załamania wody czystej i kilku roztworów wodnych $NaCl$ (do 1%) i $CuSO_4$ (do 2%) dla fal elektrycznych gasnących o długości 12 *cm*. W pomiarach tych posługiwano się metodą odchylenia przez pryzmat. Wartość bezwzględna spółczynnika załamania, jaką otrzymano przy pomocy tej metody, jest obarczona błędem około 2%, natomiast dokładność w wyznaczeniu różnicy pomiędzy spółczynnikami załamania wody i roztworów jest większa. Na spółczynnik załamania otrzymano wartość 8.8, to znaczy taką samą, jak w przypadku fal o wielkiej długości. Nie można było wykryć wcale różnicy pomiędzy spółczynnikami załamania wody i badanych roztworów.

Na temże posiedzeniu Czł. St. Pieńkowski przedstawił pracę p. M. Łańcuckiego p. t. *Sorbcja i reakcje chemiczne w promieniach atomowych.*

Autor badał sorbcję azotu podczas wyładowań w zależności od przyłożonego napięcia, natężenia prądu i temperatury katody, t. j. tych czynników, które mogą wywierać wpływ na rozpylanie katody. Stosując metody z różnych metali (*Al*, *Fe*, *W*, *Pt* i inne), autor mógł stwierdzić daleko idący paralelizm pomiędzy wpływem wymienionych czynników na sorbcję azotu i na rozpylenie katodowe. W szczególności okazało się, iż liczba atomów gramowych zaabsorbowanego azotu jest równa liczbie atomów gramowych rozpylonego żelaza, skąd autor wyciąga wniosek o tworzeniu się związku tych pierwiastków podczas wyładowań elektrycznych. Otrzymywany tą drogą azotek żelaza nie wykazuje własności ferromagnetycznych.

Na temże posiedzeniu Czł. St. Pieńkowski przedstawił pracę p. M. Moraczewskiej p. t. *O nowych pasmach absorbcyjnych pary selenu w dalekim nadfiolecie.*

Przy użyciu rury absorbcyjnej kwarcowej o długości 130 *cm*, oraz spektrografu o dyspersji 5 Å na *mm*, przy 2 100 Å otrzymano nową grupę pasm absorbcyjnych w dziedzinie między 2 300, a 2 100 Å Występowanie tych pasm stwierdzono w parze nasyconej w temperaturze od 200° do 400°. Wymierzono długości fal poszczególnych głowic i stwierdzono, iż spełniają one w przybliżeniu wzór: $\nu = 43210 + 368\ n - 0{,}2\ n^2$. Pasma te mają inny charakter, niż znane dotąd pasma selenowe w dziedzinie widzialnej i w bliskim nadfiolecie ($\Delta\nu$ znacznie większe). Przypuszczalnie należy je przypisać innemu stanowi elektronowemu cząsteczki Se_2.

Na temże posiedzeniu Czł. M. Centnerszwer przedstawił pracę, wykonaną wspólnie z p. J. Wittandtem, p. t. *Szybkość rozpuszczania się glinu w roztworach alkalicznych.*

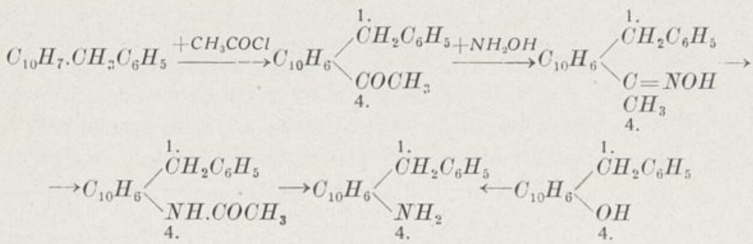
Jabłczyński i Hermanowicz zauważyli w r. 1926, że szybkość rozpuszczania się glinu w roztworach ługu sodowego jest w przybliżeniu proporcjonalna do pierwiastka ze stężenia ługu. Autorzy niniejszej pracy zbadali zachowanie się glinu względem rozmaitych zasad: mocnych i słabych w rozmaitych stężeniach, zarówno jak i względem soli słabych kwasów, ulegających rozkładowi hydrolitycznemu i okazujących wskutek tego reakcję alkaliczną. Z otrzymanych liczb wynika: 1) że reakcja pomiędzy glinem i alkaljami jest reakcją półcząsteczkową względem jonów wodorotlenowych, 2) że z tego względu nadaje się ona do oznaczania nieznacznych stężeń jonów wodorotlenowych (n.p. do oznaczania stopnia hydrolizy).

Na temże posiedzeniu Czł. K. Dziewoński przedstawił pracę, wykonaną wspólnie z p. J. Moszewem, p. t. *Ze studjów nad ketonami w grupie naftalenu. O syntezie 1-benzylo-4-acetonaftalenu i 1-benzylo-dwuacetonaftalenu.*

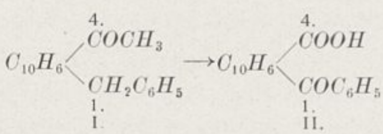
W dalszym ciągu badań nad przemianami 1-benzylonaftalenu autorzy studjowali działanie nań chlorkiem acetylu w obecności bezwodnego chlorku glinowego. Produktami reakcji okazały się dwa związki o charakterze ketonowym: pochodna jednoacetylowa: 1-benzylo-acetonaftalen (t.t. 75°, bezbarwne słupki o przekroju rombowym, wydajność 40%) oraz pochodna dwuacetylowa: 1-benzylodwuacetonaftalen (bezbarwne pryzmy o t.t. 135°, wydajność 10% w stosunku do 1-benzylonaftalenu). Autorzy otrzymali je w stanie czystym, poddając surowy produkt wspomnianej reakcji dystylacji frakcjonowanej pod zmniejszonem ciśnieniem. Z frakcji, dystylującej w 240 — 245° pod ciśn. 12 *mm* i krzepnącej po oziębieniu, uzyskuje się przez krystalizację z alkoholu jednoaceto-benzylonaftalen (t.t. 75°), z frakcji zaś dalszej, dystylującej w 265—270° pod tem samem ciśnieniem, otrzymano w analogiczny sposób pochodną dwuacetylową 1-benzylonaftalenu.

Zająwszy się przedewszystkiem bliżej zbadaniem pierwszego z wymienionych ketonów t.j. 1-benzyloacetonaftalenu, autorzy określili jego budowę, przyczem posługiwali się do tego celu reakcjami przemiany Beckmannowskiej pochodnej oksymowej (igły

bezbarwne o t.t. 240—241° z rozkł.). Związek ten, ogrzewany pod ciśnieniem z kwasem solnym i bezwodnikiem kwasu octowego do 100°, przeistacza się w 1-benzylo-4-acetamino-naftalen (słupki o t.t. 208—209°), z którego przez zmydlenie grupy acetylowej otrzymuje się 1-benzylo-4-aminonaftalen, połączenie otrzymane poprzednio przez K. Dziewońskiego i St. Dzięcielewskiego z 1-benzylo-4-naftolu działaniem amonjaku i zbadane dokładnie przez nich pod względem strukturowym (Spraw. z czyn. i pos. Pol. Akad. Umiej. r. 1927, IV, str. 16). Z przemian tych wynika, że keton badany zawiera grupę acetylową w położeniu 4 układu 1-benzylonaftalenu, że przedstawia więc 1-benzylo-4-acetonaftalen. Przebieg wspomnianych reakcyj objaśnia się schematycznie w następujący sposób:



Praca obejmuje nadto studjum kilku innych przemian 1-benzylo-4-acetonaftalenu i pochodnych, w szczególności opis otrzymania pikrynjanu: $CH_3CO.\,C_{10}H_6.\,CH_2C_6H_5,\,C_6H_2(NO_2)_3.\,OH$ (złocisto-żółte igły o t.t. 113°), 5-nitro-1-benzylo-4-acetonaftalenu $CH_3CO.C_{10}H_5(NO_2)CH_2C_6H_5$ (płytki rombowe o t.t. 153°) i wreszcie opis reakcji utlenienia zapomocą rozc. kwasu azotowego i jej produktu: kwasu 1-benzoilo-4-naftoesowego (I→II, igły jasno-żółte o t.t. 180—181°).



Na posiedzeniu Komisji Geograficznej w dniu 11 lutego 1930 P. St. Pawłowski przedstawił pracę p. Heleny Serwackiej p. t. *O nazwach geograficznych „Ruda" i „Huta" w Polsce.*

Nazwa „Ruda" oznacza barwę, a w Polsce pochodzi głównie od koloru rudy darniowej, rzadziej od rudy kruszcowej żelaza. Stąd słowo „rudnik" znaczy tyle, co górnik, a „rudnia" tyle, co topialnia rudy. Do dziś w użyciu jest zwrot „ziemia rudzka" jako nazwa ziemi Wieluńskiej, znanej z występowania kruszcowych rud żelaza.

Nazwa „Ruda" jest nazwą topograficzną, jako taka jest nazwą bardzo starą, starszą aniżeli sztuka wytapiania żelaza, która była znana już w czasach przedhistorycznych. Źródła pisane o rudokopach między innemi i w Rudzie, pochodzą z XII w. i odnoszą się do miejscowości położonych w Krainie Wielkich Dolin, na odcinku między Wisłą a Wartą.

W położeniu nazw „Ruda" uderza ścisła niemal łączność z siecią hydrograficzną; leżą one głównie 1) nad potokami i bagnami, 2) w odpowiednich warunkach morfologicznych, t. j. u podnóża krawędzi terenowych, 3) na właściwem podłożu geologicznem. Nazwy „Ruda", pochodzące od żelaznych rud kruszcowych, leżą przeważnie na warstwach triasowych i jurajskich, a nazwy pochodzą od rud bagiennych, na zalesionych gruntach piaszczystych nizin polskich. Rozwojowi nazw „Ruda" sprzyjała bliskość wody, używanej jako źródło siły motorycznej, wreszcie las, dostarczający drzewa.

Nazwa „Ruda" występuje w Polsce bardzo licznie, bo w liczbie bliskiej 1.000 (940).

W rozmieszczeniu nazw „Ruda" widać, że nie ogranicza się ona do niektórych tylko środowisk, lecz występuje na całym obszarze ziem Polski. Najmniej ich jest w Karpatach, oraz na pn.-wsch. ziemiach Polski, t. j. na tych obszarach, które z natury mają słabe zaludnienie.

Ośrodki największego skupienia nazw „Ruda" występują na zachodniej krawędzi wyżyny Siedleckiej w okolicach Mińska Mazowieckiego nad Uherką koło Chełma, oraz na Roztoczu, a z 5 zasadniczych krain geograficznych, najwięcej nazw „Ruda" posiada Niż Podkarpacki, a później pas wyżyn. Z rozmieszczenia tego wynika, że na pierwsze miejsce, co do nasilenia nazw „Ruda" wybijają się obszary pokryte rudą darniową. Z położenia zaś tych ośrodków wynika, że zwiększone nasilenie występuje u podnóża krawędzi terenowych.

Gdy do powyższych wywodów dodamy jeszcze fakty, że znaleziony w urnach żużel z wytopu żelaza pochodzi z Wielkopolski, a najstarsze dokumenty pisane o rudokopach odnoszą się do Krainy Wielkich Dolin, zatem terenów rudy darniowej, wynika z tego wniosek, że pierwsze żelazo otrzymywano niewątpliwie z rudy bagiennej.

Nazwa „Huta" pochodzi od niemieckiego „Hütte" i oznacza pospolicie fabrykę, w której robią szkło, albo oznacza zakład, gdzie „zlewają kruszce" albo „topią metale".

Znana najstarsza nazwa „Huta" sięga XIV w. i pochodzi od huty szkła w okolicy Poznania. Najstarsza nazwa „Huta" w znaczeniu huty żelaza pochodzi z powiatu odolanowskiego z XVI w.

Nazwy „Huta" położone są na wyższym poziomie w stosunku do najbliższej okolicy, nie są tak niewolniczo związane z siecią wodną, bardzo często podchodzą aż do działu wodnego, a poza tem leżą na piaskach, w najbliższem sąsiedztwie lasów, skąd czerpano materjał opałowy.

Nazwy „Huta" występują na ziemiach Polski mniej licznie, niż nazwy „Ruda", bo w liczbie 535, ale proporcjonalnie do mniejszego zapotrzebowania na wyroby szklane, w porównaniu z żelaznemi.

„Huty" występują głównie w pd.-zach. obszarach ziem Polski, a bardzo nielicznie w pn.-wsch. jej części. Ośrodkami największego skupienia nazw „Huta" jest wyżyna Śląsko-krakowska w okolicach Częstochowy, Zawiercia, Będzina, dalej góry Kielecko-sandomierskie w powiatach: Kielce, Końskie, wkońcu góry Szymbarskie w powiatach Kartuzy-Kościerzyną.

Krzywa średniego nasilenia nazw „Huta" w pasie zasadniczych jednostkach geograficznych uwypukla największe skupienie nazw „Huta" w pasie wyżyn południowych.

Porównując przeszłość z teraźniejszością, t. j. rozmieszczenie nazw „Huta" z obecnie czynnemi hutami szkła, widzimy to samo rozprzestrzenienie, obejmujące całą Polskę. Skoro obok powyższego uwzględnimy czas powstania nazwy „Huta", pochodzącej od huty szkła (XIV w.), oraz czas powstania nazwy „Huta", oznaczającej hutę żelazną (XVI w.), wkońcu wyższe położenie nazw „Huta" w porównaniu z nazwami „Ruda", nasuwa się wniosek, że większość poważna nazw „Huta" pochodzi niewątpliwie od hut szkła, że nazwa „Huta" w znaczeniu huty żelaza jest nazwą najmłodszą z omawianych i jako taka najmniej rozpowszechniona.

Porównując rozmieszczenie nazw „Ruda" i „Huta" z czynnemi obecnie kopalniami rudy żelaznej, oraz hutami żelaza, dochodzimy do wniosku, że obecnie eksploatuje się prawie wyłącznie kruszcową rudę żelaza, i to tylko na wyżynie Śląsko-Małopolskiej, że rudy darniowe upadły prawie że zupełnie, a obszar przemysłu żelaznego w przeciwieństwie do szklanego zacieśnił się do ram wyżyny Śląsko-Małopolskiej.

Z rozmieszczenia czynnych hut żelaza, ograniczających się prawie wyłącznie do wyżyny Śląsko-krakowskiej, wynika, że obecnie nie wytapia się rud na miejscu ich dobywania, jak pierwotnie, kiedy stosowano drzewo do wytopu, ale przewozi się je do obszarów węglowych.

Ciekawy objaw socjologiczny obserwujemy, porównując rozmieszczenie nazw „Ruda" z czynnemi obecnie ośrodkami fabryk wyrobów żelaznych. Pokrywają się one wzajemnie, co dowodzi tradycyjnego przywiązania do zawodu.

Ilość nazw „Ruda" i „Huta", występowanie jej na całym obszarze ziem Polski, dowodzą niezbicie opanowania bogactwa przyrody przez człowieka; wobec tego mapa rozmieszczenia obu nazw — to obraz starej ludzkiej kultury materjalnej.

Niewątpliwe jest zatem znaczenie nazw „Ruda" i „Huta" jako dokumentów dla początków historji i przemysłu żelaznego i szklanego, „bo jak w duszy, w obyczaju i w pamięci narodu złożona jest historja jego, tak zawierają miejscowe nazwy gór, rzek, wsi, w nazwiskach przyrodzone dzieje ziemi"[1]).

Na posiedzeniu zwyczajnem wydziału matematyczno-przyrodniczego z dnia 3 marca 1930 czł. Cz. Białobrzeski przedstawił pracę p. Wł. Ścisłowskiego p. t. *O promieniowaniu komórek pół-przewodzących.*

Komórki pół-przewodzące, umieszczone w silnem polu elektrycznem, stają się źródłem promieniowania krótkofalowego.

Autor wykrył dwa nowe fakty:

1) Promieniowanie wraz z przewodnictwem komórki zależy w dużej mierze od natury elektrod.

2) Emisji promieniowania towarzyszy świecenie warstwy przylegającej do elektrod, co wskazuje na ogromne napięcie, które tu się wytwarza.

Na temże posiedzeniu czł. K. Zakrzewski przedstawiał pracę p. D. Doborzyńskiego p. t. *O stałej dielektrycznej ciekłego bromu.*

Autor zmierzył przy pomocy metody resonancyjnej stałą dielektryczną ciekłego bromu. Kondensator, użyty do pomiarów, składa się z trzech warstw dielektrycznych, skutkiem czego brom nie stykał się z okładkami metalicznemi. Autor stwierdził, że w przedziale temperatur od 0^0 do 53.8^0 stała dielektryczna ε bromu da się przedstawić przy pomocy następującego wzoru:

$$\varepsilon = 1.0730 + \frac{617 \cdot 42}{T},$$

gdzie T oznacza temperaturę bezwzględną.

Wyrażenie $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} . v . T$ (v: objętość właściwa)

jest funkcją linjową temperatury bezwzględnej, co dowodzi, iż brom zachowuje się zgodnie z teorją Debye'a. Moment elektryczny dipola ma wartość $0.49 . 10^{-18}$ jednostek elektrostatycznych.

[1]) Wincenty Pol: Półn. wschód Europy.

Dział sprawozdawczy.

Documentation.

3. Technologja paliwa i gazownictwo.

Technologie des matières combustribles et fabrication du gaz.

Dr. L. RZĄDKOWSKI.

Zużytkowanie gazów koksownianych w Niemczech.

Przy koksowaniu węgla kamiennego powstaje gaz koksowniany, którego skład podobny jest bardzo do gazu świetlnego. W Niemczech koksuje się rocznie około 30 miljonów tonn węgla kamiennego, które dostarczają około 9,5 miljarda m^3 gazu, w skład którego wchodzi około: 3% kwasu węglowego, 6% tlenu węgla, 2% ciężkich węglowodorów, 30% metanu, 56% wodoru, 3% azotu.

Koksownie połączone są zazwyczaj z hutami żelaza, ponieważ te zużywają największą część wyprodukowanego koksu w piecach wielkich, oraz do wyrobu żelaza w piecach kupolowych.

Gazy koksownicze zużywały początkowo huty żelaza same do ogrzewania komór koksowniczych, pieców Siemensowskich i kotłów parowych, oraz

do wytwarzania energji przy pomocy silników gazowych. Jednak takie zużytkowanie gazów koksowniczych oznacza rozrzutność, ponieważ można je zastąpić, za wyjątkiem ogrzewania pieców Siemensowskich, przez mniej wartościowe gazy, jak gaz generatorowy i gazy wielkopiecowe. Wartość opałowa ostatnich wynosi około 800 *kal/m*^{3}, gazu generatorowego około 1000 do 1200 *kal/m*^{3}, gazu koksownianego natomiast około 4000 *kal/m*^{3}. Gazów wielkopiecowych jest w Niemczech nadmiar, a zastosowane do powyżej podanych zużytkowań, nie mogą gazy koksowniane być przez huty ocenione wyżej, niż około 1 feniga za metr sześcienny.

Korzystniej wypada zużytkowanie gazów tych jako gazu świetlnego, do czego nadają się, po oddzieleniu gazów tworzących się w ostatnich godzinach koksowania, a składających się prawie wyłącznie z wodoru. Tu można, po uprzedniem oczyszczeniu ich od związków siarkowych, oceniać je na 3 fenigi za metr kubiczny loco zbiornik gazowy.

Stąd koksownie starają się w ostatnich latach rozwinąć pozamiejscowe zaopatrywanie w gaz. W chwili obecnej zaopatrywane są prawie wszystkie miasta okręgu przemysłowego w gaz, z odleglejszych miast zaś Hanower, a w najbliższym czasie otrzymywać będą gaz koksowniany również Kolonja i Duesseldorf. Prócz tego zużywają gaz ten w wielkich ilościach także przedsiębiorstwa, w których chodzi o stałe utrzymanie pewnych stopni temperatury. Tak nastawiły się Farbwerke Leverkusen, nadreński przemysł stalowy i inne wielkie przedsiębiorstwa na gaz koksowniany. Roczne zużycie tego gazu wynosi w Niemczech około 600 do 700 miljonów m^3, które się w roku bieżącym podniosą prawdopodobnie do jednego miljarda, wobec mniej więcej 3,8 miljarda m^3 zużywanego gazu świetlnego.

Nadreńsko-westfalski przemysł górniczy założył, celem propagowania gazów pozamiejscowych, towarzystwo „Ruhrgas A. G." W zagłębiu Saary i na Śląsku istnieją podobne towarzystwa. Tak samo przewiduje się produkcję gazu pozamiejscowego w okręgach dobywania węgla brunatnego, co nawet częściowo jest już przeprowadzone, pomimo, że kwestja uzyskiwania rzeczywistego gazu świetlnego z węgla brunatnego nie jest dotychczas dostatecznie rozwiązana.

Wiadomą jest rzeczą, że przemysł gazu świetlnego zachowuje się względem zwycięskiego pochodu gazu koksownianego opornie. Szczególnie zamierzają Niemcy Południowe z Frankfurtem na czele zachować swą niezależność. W Niemczech Północnych i Zachodnich zyskuje zato „Ruhrgas A. G." stale na terenie.

Przemysł węglowy nie zadowala się jednak oddawaniem gazów koksownianych, jako gazu świetlnego, lecz rozpoczął gaz ten przetwarzać również drogą chemiczną na inne produkty. Pomiędzy składnikami gazu koksownianego wodór, oraz metan i tlenek węgla są temi związkami, które wchodzą w rachubę dla przemysłu chemicznego jako materjały wyjściowe i pomocnicze.

Rozdzielanie składników gazu koksownianego uskutecznia się drogą chłodzenia niskiego, podobnie jak rozdzielanie powietrza atmosferycznego na tlen i azot, podług metody Linde-Bronn-Concordia A. G.

Wodoru używa się do syntetycznego wytwarzania amonjaku, dalej do hartowania tłuszczów, wspólnie z tlenkiem węglowym do wytwarzania alkoholu metylowego, do lutowania ołowiu, jako też przy autogenicznej obróbce metali. Wkońcu używa się wodoru do przetwarzania węgla na oleje przy t. zw. upłynnianiu węgla i przy przetwarzaniu olejów ciężkich na benzynę.

Najważniejszem z tych zastosowań wodoru jest pierwsze. J. G. Farbenidustrie, największa wytwórczyni syntetycznego amonjaku, uzyskuje wodór, częściowo przez elektrolizę wody, częściowo z gazu wodnego, bądź z koksu, bądź też z węgla brunatnego.

Wielkie ilości wodoru, jakie zawiera gaz koksowniany, zostałyby zużyte jedynie jako opał, gdyby się nie udało wprowadzić ich do przemysłu azotowego. Z tego powodu zdecydował się przemysł górniczy podjąć produkcję amonjaku. Prócz wodoru potrzebny jest do tego tylko azot, który uzyskać można znanemi sposobami z powietrza. Przemysłowi górniczemu zależy jednak przedewszystkiem na zużytkowaniu wodoru.

Tak powstał w okręgu przemysłowym szereg fabryk amonjaku, a dalsze są projektowane, które razem wytwarzać będą mogły około 80 000 do 100 000 *t* związanego azotu, podczas gdy zakłady J. G. Farbenindustrie w Oppau i Leuna produkują rocznie mniej więcej 700 000 tonn. 100 000 *t* azotu odpowiada mniej więcej 240 miljonom m^3 wodoru. Niemieckie gazy koksowniane zawierają jednak ogółem około 5 miljardów metrów sześciennych, czyli 20 razy tyle, ile potrzeba do wyprodukowania przewidzianej ilości syntetycznego amonjaku.

Upłynnienia węgla nie przeprowadza się dotychczas jeszcze na wielką skalę. W Leuna wytwarza się z węgla brunatnego i z olejów smoły węgla brunatnego około 70 000 *t* olejów benzynowych rocznie. Celem dobywania benzyny z węgla kamiennego uruchomiono większy zakład doświadczalny w Duisburg-Meiderich. Bliższych szczegółów, dotyczących tego przedsiębiorstwa na razie brak.

Tlenek węgla znajduje szerokie zastosowanie do wytwarzania alkoholu metylowego działaniem wodoru w obecności katalizatorów. Sposób ten podług patentów J. G. Farbenindustrie nie wchodzi n razie dla tlenku węgla z gazów koksownianych w rachubę. Alk hol metylowy wytwarza się obecnie z gazu wodnego.

Podług reakcji, odkrytej przez Fr. Fischer'a

w Mülheimie można tlenek węgla przeprowadzić w węglowodory, podobne do benzyny. Tej metody jednak dotychczas jeszcze nie uprzemysłowiono. Zasadniczo zużywa się jednak tlenek węgla, uzyskany przy rozkładaniu gazów koksowniamych jako gaz opałowy, zużywany do wytwarzania siły, potrzebnej do niskiego chłodzenia. Gdyby rozpoczęto odtruwać gaz świetlny przy pomocy niskiego chłodzenia, możnaby oddzielony z niego tlenek węgla również w podobny sposób zużywać.

Obok wodoru w gazach koksownianych, najznaczniejszą jest frakcja metanu. Metan jest gazem o wielkiej wartości opałowej, bo daje przy spalaniu 8 500 kal/m^3. Jest w handlu w stanie skomprymowanym i używa się przy autogenicznej obróbce metali. Dodaje się też metanu do innych gazów opałowych, aby podwyższyć ich wartość opałową. W końcu można metan przeprowadzić w inne technicznie cenne związki, n. p. aldehyd mrówkowy przez mierne utlenienie:

$$CH_4 + O_2 = CH_2O + H_2O$$

Więcej jednak widoków powodzenia przedstawia przeprowadzona przez Fr. Fischer'a przeróbka metanu na benzol i wodór:

$$6CH_4 = C_6H_6 + 9H_2$$

przez ogrzanie metanu na 1 000 do 1 200° przy bardzo szybkim przepływie gazu; w przyszłości synteza ta nabrać może wielkiego znaczenia. Mamy bardzo wydajne źródła metanu w gazach ziemnych, a można go uzyskać również w wielkich ilościach podczas zgazowania koksu, a jeszcze lepiej koksu tlejącego przy pomocy pary wodnej pod ciśnieniem. Czy ta, w mülheimskim instytucie badania węgla odkryta metoda znajdzie praktyczne zastosowanie, okaże przyszłość.

Wiadomości bieżące.

Nouvelles du jour.

Wzrost produkcji potasu francuskiego oceniają w roku 1929 na 19—20%. W latach 1927—29 przedstawia się produkcja kopalni alzackich jak następuje:

	1927	1928	1929	
Sylwinit surowy	2 321 725	2 618 500	3 124 700	t
z zawartością potasu	372 260	410 635	493 000	t

Produkcja fosforytów afrykańskich przedstawia się następująco:

	1928	1929
Constantine	709 687	766 926 t
Tunisieurs	347 108	424 815 t
Gafsa	1 885 727	2 043 350 t
inne	600 974	540 909 t
Ogółem Algier i Tunis	3 543 496	3 773 000 t
pozatem Marocco	1 337 128	1 608 150 t
Razem	4 880 624	5 381 150 t

O działaniu wodoru atomowego na roztwory soli srebra i miedzi podają F. J. Haber i J. P. Ethier co następuje:

Przeprowadzali oni strumień gazowego wodoru zawierającego wodór atomowy przez wodne roztwory soli $AgNO_3$, $CuCl_2$, $CuSO_4$, przyczem stwierdzili oni przy srebrze, że ilość osadu metalicznego przenosi znacznie otrzymywaną przy użyciu samego wodoru. Natomiast przy solach miedzi okazała się ilość osadu mniejszą przy użyciu wodoru atomarnego aniżeli przy wodorze molekularnym. W wypadku jednak roztworu amonjakalnego soli miedzianej, odbarwionego zupełnie tlenkiem węgla, osad odpowiada otrzymanemu przy srebrze.

Wyjaśnia się to próbami nad zachowaniem się strumienia wodoru zawierającego wodór atomarny wobec roztworów bezbarwnych soli miedziawych silnie kwaśnych i amonjakalnych. W pierwszym wypadku wodór atomarny działa utleniająco i powoduje powstanie jonów $Cu^{\cdot\cdot}$, poznawanych po niebieskiem zabarwieniu podług wzoru $H + H^{\cdot} + Cu^{\cdot} = H_2 + Cu^{\cdot\cdot}$. W drugim wypadku wodór atomarny działa redukująco, wydzielając miedź metaliczną: $H + Cu^{\cdot} = H^{\cdot} + Cu$. O kierunku reakcji decyduje koncentracja jonów wodorowych. Przy równoległem przebiegu obu reakcyj następuje kataliza łączenia się atomów wodoru w drobiny, przyczem jony miedziowe oraz miedź metaliczna przechodzą w jony miedziawe. W słabo kwaśnych roztworach odbarwionych soli miedziawych nie zachodzą żadne widoczne przemiany; natomiast powstają wtedy jony wodorowe:

$H + Cu^{\cdot\cdot} = H^{\cdot} + Cu^{\cdot}$ oraz $2H + Cu^{\cdot\cdot} = 2H^{\cdot} + Cu$.

O benzynie przeciwstukowej z dodatkiem czworotylu ołowiu wydał ostatnio opinję angielski „Departement Committee on Ethyle-Petrol" stwierdzając, że produkty spalenia ani też pary, ulatniające się z tej benzyny, nie są niebezpieczeństwem na drogach ani też w garażu. Niebezpieczeństwo pochłonienia czworoetylu przez skórę jest znikome jak również i trudności z powodu czadów w cylindrach. Komitet nie proponuje żadnych ograniczeń prawnych. Natomiast przemysł produkujący winien się zastosować do następujących wymogów: 1. Oznaczenie wyraźne na naczyniach celem zapobieżenia użytkowi takiej benzyny do celów innych aniżeli do motoru. 2. Zabarwienie rozpoznawcze takiej benzyny. 3. Granica górna zawartości czworoetylu ołowiu w benzynie sprzedawanej do celów zwykłych, jest 1/1300 objętościowo a 1/650 wagowo.

Nowy środek gaśniczy zawierający fluor demonstrował Tomasz Midgley jr. wynalazca benzyny przeciwstukowej z czworoetylem ołowiu. Jest to związek węgla z chlorem i fluorem, który

jest zupełnie nie trujący. Wynalazca podczas demonstracji przenosił pary tego związku za pomocą wdychania ich i wydychania do naczyń, w których następowało gaszenie płomienia. Płomień, którego zwykłem powietrzem wydychanym z płuc nie można było ugasić w naczyniu użytem do demonstracji, pod działaniem par nowego środka gasł momentalnie. Fakt, że związek fluoru można bezkarnie wdychać jest zdaje się niespodzianką dla chemików. Próby nad toksycznością tego związku wykazały, że dopiero wielkie ilości tych par powodują spazmiczną kontrakcję mięśni oraz lekką intoksykację, która jednak rychło przechodzi, przyczem bardzo wcześnie wraca świadomość n. p. u psa po minucie. Psy i małpy wdychające ten związek po siedem do ośmiu godzin dziennie po kilku tygodniach przywykły do niego i nie okazywały już objawów zatrucia.

„Kauczuk syntetyczny" Kleibera z Bazylei, który uważano za bluff, uznali jednak Verner Esch i Rudolf Ditmar, po bliższem zbadaniu, za poważny wynalazek. Materjałem wyjściowym ma być nafta lub ropa, produkt wulkanizuje się łatwiej niż kauczuk, a koszta mają wynosić 85 centimów szw. Próby robiono podobno w skali produkcji 10 *kg* dziennie.

Złoża potasu w Solikamsku zostały już osiągnięte dwoma szybami. Elektroliza znajduje się jeszcze w budowie.

Wydobycie platyny w Abisynji osiągnęło w r. 1928 ogółem 70 *kg*. Minerał znajduje się w Beni Szandżul nad granicą Sudanu we względnie dobrych warunkach komunikacyjnych. Skład: *Pt* 70%, *Au* 10%, *Ir* 7%, *Os* 3%, *Pd* i innych 10%. Dziesiąta część produkcji staje się własnością rządu Abisyńskiego.

Patenty Polskie

z dziedziny technologji chemicznej za rok 1929

Brevets polonais du domaine de la technologie chimique de l'anné 1929

Środki spożywcze. Kl. 53.

Ekstrakt buljonowy. Sposób otrzymywania — cgo i przypraw do potraw z łubinu odgoryczonego. Bracia Rudzińscy i Sp. Zakłady przemysłowe przetworów roślinnych Sp. z o. o. 1929 r. P. P. 11169. i 2

Papier i tektura Kl. 55.

Drzewnik. Sposób otrzymywania — a przez rozpuszczanie roślinnych włókien. F-ma Dr. Otto C. Strecker. 1929 r. P. P. 10857. b 1

Aparatura. Kl. 64.

Ciecz. Urządzenie do odmierzania i spuszczania określonych ilości — y. H. Rindl i A. Rindl. 1929 r. P. P. 10273. c 10

Ratownictwo i pożarnictwo. Kl. 61.

Zaciskacz nosa. Drägerwerk, Heiner, und Bernh. Dräger. 1929 r. P. P. 11345. a 19

Filtr przeciwgazowy. O. H. Dräger 1929 r. P. P. 1347. a 19

Sygnalizacja. Kl. 74.

Palne pary. Przyrząd wykrywający, sygnalizujący i notujący obecność — r lub gazów. H. Ringrose. 1929 r. P. P. 10059. b 4

Ozdabianie powierzchni Kl. 75.

Przyrząd do rozpylania i nakładania gęstych olejów i tłuszczów stałych. C. Richter. 1929 r. P. P. 10707. c 22

Materjały wybuchowe i towary zapałowe. Kl. 78.

Aminy aromatyczne. Sposób otrzymywania. L. Kierzek. 1929 r. P. P. 10498. c 14

Nitrogliceryna. Sposób i urządzenie do rozdzielania — y i kwasu odpadkowego lub podobnych mieszanin. A. Schmidt i J. Meissner. 1929 r. P. P. 10787. c 4

Prochy bezdymne. Sposób wyrobu — ych, myśliwskich i ćwiczebnych. E. Bazylewicz-Kniażykowski i K. Partyka. 1929 r. P. P. 11017. c 11

Glina, kamienie, wapno, gips. Kl. 80.

Gliny. Sposób zwiększania plastyczności — o małej spójności. J. Kozak i M. F. Weinberger. 1929 r. P. P. 10834. b 12

Fosfor i cement glinowy. Sposób otrzymywania — ego z naturalnych fosforanów i boksytu. I. G. Farbenindustrie A. G. 1929 r. P. P. 10863. b 3

Tworzywo cementowe. Sposób wytwarzania — ego o budowie komórkowej. G. H. Hinton. 1929 r. P. P. 10304. b 18

Stop ceramiczny. Sposób otrzymywania — ego, dającego się kształtować w stanie płynnym. Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H. 1929 r. P. P. 10144. b 7

Cegły ogniotrwałe. Sposób wyrobu — ych, kamieni sztucznych, tygli do szkła i podobnych przedmiotów. Corning Glas Works. 1929 r. P. P. 10408. b 8

Mieszaniny jednorodne. Sposób wytwarzania z materjałów sproszkowanych — ych o określonym składzie. M. Vögel-Jörgensen. 1929 r. P. P. 10438. b 3

Masa sztuczna. Sposób wytwarzania — ej. László Bolgár. 1928 r. P. P. 9827. b 25

Spoiwo. Sposób wytwarzania — a do szutru w celu układania jezdni, podłóg i chodników. E. Hyra. 1929 r. P. P. 11308. b 25

ZAKŁ. GRAF. E. I D-RA K. KOZIANSKICH W WARSZAWIE, KRAK.-PRZEDMIEŚCIE 66.